PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES EM CATÁLISE

Organizadores

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Adriano Lima da Silva
Elvia Leal
Herbet Bezerra Sales
Joelda Dantas

Editora Poisson

VOLUME 1

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Adriano Lima da Silva
Elvia Leal
Herbet Bezerra Sales
Joelda Dantas
(Organizadores)

Princípios e aplicações em catálise

Volume 1

1ª Edição

Belo Horizonte
Editora Poisson
2024

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial
Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
Ms. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
MSc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Revisão Textual:
Dr. Adriano Lima da Silva
Dra. Elvia Leal
Dr. Herbet Bezerra Sales
Dra. Joelda Dantas

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P957
Princípios e aplicações em catálise - Organização: Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Adriano Lima da Silva, Elvia Leal, Herbet Bezerra Sales, Joelda Dantas - Belo Horizonte - MG: Poisson, 2024

Formato: PDF
ISBN: 978-65-5866-435-2
DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2

Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia

1.Engenharia 2. Catálise I. COSTA, Ana Cristina Figueiredo de Melo II. SILVA, Adriano Lima da III. LEAL, Elvia IV. SALES, Herbet Bezerra V. DANTAS, Joelda

CDD-620

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.
Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterada.

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

Esse e outros títulos podem ser baixados gratuitamente em www.poisson.com.br
Entre em contato pelo contato@poisson.com.br

Organizadores

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Doutora em Ciência dos Materiais pela UFSCar em 2002 e Professora Titular do curso de Engenharia de Materiais desde 2018. Desde então, atua no desenvolvimento de novos materiais via química sintética, atividades relacionadas à nanotecnologia e desenvolvimento de materiais para aplicação em eletroeletrônica, catálise, materiais magnéticos, ópticos, nanocompósitos, biomateriais, membranas cerâmicas, absorvedores de radiação eletromagnética, marcadores biológicos e dispositivos magnéticos leves. Tem experiência em síntese e caracterização de materiais, desenvolvimento de nanomateriais por síntese química, especificamente por reação de combustão. A profa. é pesquisadora PQ 1D CNPq e coordenada o Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, onde encontra-se instalada a planta piloto por reação de combustão com capacidade de produção 200g/bateladas de nanomateriais. Participa ativamente como membro permanente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (conceito CAPES 6). Atua também na formação de recursos humanos, participando ativamente dos programas de Iniciação Científica do PIBIC/CNPq; PIBIT/CNPq e PIVIC/UFG. Possui parcerias consolidadas com instituições nacionais: USP, UFSC, UFBA, UFBA, UFV, UFRJ, UEPB, UFPB, UFRN, UNIFEI, UFAL, ITA, IEaV e IpQM. Internacionalmente, possui parceria com o Professor Shepherd Tichapondwa, Ph.D. e Dr. Antonio Benjamim Mapossa ambos Universidade de Pretoria), PrEng da África do Sul do Departamento de química. Colaboração com empresas: JHS Biomaterias; Bentonit União Nordest Industria e Comércio Ltda e Empresa Fuji S. A.. Atua como revisora de periódicos internacionais no Journal of the European Ceramic Society, American Ceramic Society, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Materials of Science, Ceramica International, Ceramic Magazine, Materials Research e em periódicos nacionais Revista Matter, Ceramics, Electronic Journal on Process Engineering, Brazilian Journal of Vacuum Application, Polymers Magazine, entre outros.

Adriano Lima da Silva

Possui graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG, 2016). É especialista em Engenharia da Qualidade pela Fundação Instituto de Pesquisa e Pós-Graduação em Engenharia (FUNIP, 2019) e em Educação de Jovens e Adultos pelo Instituto Federal de Rondônia (IFRO, 2022). Concluiu o mestrado e doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2022), uma instituição com Conceito 6 na CAPES. Além disso, é químico licenciado pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).Atualmente, é bolsista de Pós-Doutorado Júnior (PDJ) pelo CNPq e atua como pesquisador e membro ativo do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac/UFCG). Suas pesquisas estão focadas no desenvolvimento de catalisadores cerâmicos avançados, tanto magnéticos quanto não magnéticos, para a produção de biodiesel. Possui experiência significativa em síntese química por reação de combustão e atua nas áreas de engenharia de materiais e metalurgia, com ênfase em materiais cerâmicos, além de colaborar em projetos envolvendo materiais poliméricos.

Elvia Leal

Possui Graduação em Engenharia de Materiais com Ênfase no Setor de Petróleo e Gás (2006) pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) em parceria com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela UFCG tambem em parceria com a ANP, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2013) pela UFCG e Pós-Doutorado pelo PNPD da CAPES (2013-2016) na área de materiais magnéticos híbridos e de biomateriais. Possui Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho (2014-2016) pela Faculdade Anglo-Americano de Campina Grande. E um segundo Pós-Doutorado pelo PNPD/CAPES/UFCG (2017-2021) na área de síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas, desenvolvimento de materiais compósitos destinados ao uso como absorvedores eletromagnéticos. Além disso, possui experiência nos temas: tecnologias aplicadas aos nanomateriais, síntese de pós cerâmicos (óxidos metálicos) pelo método da reação por combustão, desenvolvimento de catalisadores para as tecnologias de produção do biodiesel e técnicas de caracterização de materiais.

Herbet Bezerra Sales

Possui graduação em Química pela Universidade Federal da Paraíba (2007), mestrado em Química Inorgânica (2009), e doutorado em Química Inorgânica (2014) pela mesma instituição, com doutorado sanduíche realizado entre a Universidade Federal da Paraíba e a Université de Rennes 1 (França). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Inorgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: método dos precursores poliméricos (Pechini), catalisadores heterogêneos, filmes finos obtidos por spin-coating, método de reação do estado sólido para preparação de pós e filmes finos por deposição à laser pulsado (PLD), avaliando as propriedades fotoluminescentes, catalíticas e fotocataliticas destes materiais. Tem conhecimento das técnicas fisico-químicas de termogravimetria (TG/DTA e DSC), Infravermelho (FT-IR), Raman, Micro-raman, UV-visível (UV-Vís), Difração de raios-x de 2 e de 4 círculos (modo #952;-2#952;, modos omega e phi-scans), Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de emissão de campo (FE-SEM), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Fluorescência de raiox-X. Atualmente, como pesquisador está desenvolvendo em regime de parceria catalisadores e fotocatalisadores cerâmicos heteroestruturados para aplicação na síntese de biodiesel e para degradação de corantes têxteis junto ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos - LabSMaC, pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMa da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

Joelda Dantas

Possui Graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2008), Mestrado em Ciênciae Engenharia de Materiais pela UFCG (2012), Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2016) e Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Master Educacional Ltda - Faculdades Integradas Anglo-Americano - Unidade Campina Grande/PB (2017). Possui pós-doutorado no Programa Nacional de Pós-Doutorado (PNPD) da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER), do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) (2018-2022), onde desenvolveu pesquisas com ênfase em Materiais Aplicados às Energias Renováveis (conversão da biomassa em biocombustíveis, como biodiesel e etanol). Atualmente desenvolve pesquisas PNPD dentro do tema "Do laboratório ao mercado através da inovação" ligada a Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ) e vinculada ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) do CEAR/UFPB. Atua

como professora externa no PPGER desde 2018. Proponente de projeto voltado à conversão de resíduos em bioprodutos (biochar, biogás, bio-óleo) via processo de pirólise. Experiência na área de Engenharia de Materiais, com ênfase em Engenharia de Materiais e Metalúrgica (área de concentração em estrutura, processamento e propriedades de materiais). Atuação principal na área de materiais cerâmicos, desenvolvimento de novos materiais via síntese química, desde pequena escala até escala piloto por reação de combustão, materiais magnéticos, atividades relacionadas à nanotecnologia e desenvolvimento de novos catalisadores para produção de Biocombustíveis. Possui experiência em síntese e caracterização, desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações em catálise, síntese verde, boas práticas de segurança laboratorial.

Prefácio

É com grande entusiasmo que apresentamos esta obra, fruto da colaboração entre doutores do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), e pesquisadores de instituições parceiras como a Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e a Universidade Federal da Bahia (UFBA). Este livro representa um passo importante no campo da catálise, reunindo recentes inovações e descobertas científicas, com potencial de melhorar práticas e processos em diversos setores industriais e acadêmicos.

Os processos catalíticos são essenciais para a eficiência e sustentabilidade em diversas aplicações. Eles possibilitam reações químicas com menor consumo de energia e recursos, facilitam a produção de materiais valiosos e ajudam a minimizar impactos ambientais. Esta obra oferece uma visão abrangente de recentes descobertas e práticas na área, se tornando um recurso valioso para acadêmicos, profissionais e estudantes.

A realização deste projeto não teria sido possível sem o suporte fundamental das agências de fomento Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Agradecemos profundamente por seu investimento contínuo na pesquisa e desenvolvimento científico, o que possibilitou não apenas a concretização desta obra, mas também a continuidade da investigação e avanço nas ciências químicas e áreas correlatas.

Os capítulos aqui compilados abrangem desde fundamentos teóricos até aplicações práticas, oferecendo uma referência valiosa tanto para especialistas quanto para aqueles que estão começando a explorar o campo. Todas as contribuições foram cuidadosamente avaliadas e selecionadas para oferecer um conteúdo relevante e de qualidade.

Em um cenário de rápida evolução científica, este livro não apenas acompanha as tendências mais atuais, mas também abre caminho para futuras descobertas. Nosso desejo é que ele vá além de informar, servindo como uma fonte de inspiração para novas pesquisas e colaborações, que continuarão a impulsionar o progresso na ciência e na tecnologia.

Agradecemos a todos os autores, revisores e colaboradores pelo empenho e dedicação, bem como às instituições que proporcionaram o ambiente acadêmico e os recursos necessários para que este projeto se tornasse realidade.

Por fim, solicitamos gentilmente que, ao referenciar este livro em seus trabalhos futuros, utilize a seguinte citação:

COSTA, Ana Cristina Figueiredo de Melo; SILVA, Adriano Lima da; LEAL, Elvia; SALES, Herbet Bezerra; DANTAS, Joelda (org.). **Princípios e aplicações em catálise**. Belo Horizonte: Poisson, 2024.

Acreditamos que sua inclusão nas discussões acadêmicas e profissionais contribuirá para ampliar o impacto e o alcance deste trabalho.

Desejamos a todos uma leitura proveitosa e enriquecedora.

Os organizadores.

SUMÁRIO

Capítulo 1: Fundamentos introdutórios de catálise 10

Adriano Lima da Silva, Helder de Lucena Pereira, Francisco Nilson da Silva, Danyelle Garcia Guedes, Luciano Nascimento, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.01

Capítulo 2: Síntese de catalisadores do tipo MCM-41 impregnados com molibdênio e avaliação na esterificação de óleo de soja 29

Adalício Uzêda Antunes Júnior, Adriano Sant'Ana Silva, Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.02

Capítulo 3: Preparação e caracterização do SAPO-5 sintetizado em meio bifásico em presença de surfactante com diferentes teores de silício 52

Dauci Pinheiro Rodrigues, Crislene Rodrigues da Silva Morais, Maristela Alves da Silva

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.03

Capítulo 4: Transesterificação do óleo de algodão com catalisadores mesoporosos Al-MCM-41 73

Francisco de Assis Rodrigues Pereira, Maria Gardênnia da Fonseca, Maristela Alves da Silva

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.04

Capítulo 5: Avaliação catalítica do NiO simples e sulfatado (NiO- SO_4^{2-}) aplicado na reação de transesterificação e esterificação etílica 102

Cleber da Silva Torres, Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros, Adriano Lima da Silva, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Danniely de Melo Ribeiro, Mary Cristina Ferreira Alves

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.05

Capítulo 6: Catalisadores de α-MoO_3 suportados em resíduos de rochas ornamentais de granito e mármore para produção de biodiesel: uma inovação sustentável 138

Michel Silva de Oliveira, Herbet Bezerra Sales, Juliana Kelly Dionízio de Souza, Gustavo Felipe Bezerra Cabral Segundo, Stephanye Nunes Macário, Mary Cristina Ferreira Alves

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.06

SUMÁRIO

Capítulo 7: Hidroxiapatita como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel 169

Renata Nazaré Vilas-Bôas, Lindoval Domiciano Fernandes, Marisa Fernandes Mendes

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.07

Capítulo 8: Esterificação do óleo de algodão com ácido oleico usando catalisadores de ZrO_2 e etanol..... 189

Francisco Nilson da Silva, Adriano Lima da Silva, Helder de Lucena Pereira, Mary Cristina Ferreira Alves, Herbet Bezerra Sales, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.08

Capítulo 9: Argilas quimicamente ativadas para utilização como catalisador heterogêneo em reação de esterificação 219

Palloma Martins Duarte, Adalício Uzêda Antunes Júnior, Adriano Sant'Ana Silva, Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.09

Capítulo 10: Síntese e caracterização de catalisadores de molibdênio suportado em alumina visando obtenção de biodiesel..... 246

Normanda Lino de Freitas, Laryssa Feitosa Lopes Meira de Assis, Gabrielle de Sousa Brito

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.10

Capítulo 11: Avaliação de fotocatalisadores heterogêneos na eficiência da degradação do antibiótico comercial ciprofloxacino 267

Paloma Lima de Oliveira, Líbia de Sousa Conrado Oliveira, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Eliane Bezerra Cavalcanti, Herbet Bezerra Sales, José Mariano da Silva Neto

DOI: 10.36229/978-65-5866-435-2.CAP.11

Capítulo 1

Fundamentos introdutórios de catálise

Adriano Lima da Silva
Helder de Lucena Pereira
Francisco Nilson da Silva
Danyelle Garcia Guedes
Luciano Nascimento
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Resumo: Este trabalho teve como objetivo realizar uma revisão abrangente conceitual utilizando a plataforma Science Direct, com os termos “catalysis”, “biodiesel” e “photocatalysis”, sem restrição temporal. A revisão explora o desenvolvimento progressivo dos catalisadores, destacando o papel fundamental da catálise na otimização e viabilização de reações químicas. Atualmente, os catalisadores são essenciais nos setores petroquímicos e farmacêuticos, acelerando reações químicas sem serem consumidos no processo. O estudo decorre sobre a catálise homogênea e heterogênea, destacando sua importância na produção de combustíveis, síntese de produtos químicos e remediação ambiental. Além disto, enfatiza o papel fundamental dos nanocatalisadores na indústria, especialmente aqueles compostos por nanopartículas metálicas, devido à sua alta seletividade e atividade. O biodiesel, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, é apontado por suas características de renovabilidade e baixa toxicidade, apresentando-se como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis. Por fim, a revisão explora a fotocatálise, que aproveita a energia solar para excitar catalisadores e promover reações químicas de maneira eficiente e sustentável, consolidando-se como uma alternativa limpa e renovável à energia fóssil.

Palavras-Chave: Catálise heterogênea, biodiesel, fotocatálise.

1. INTRODUÇÃO

A busca por catalisadores tem evoluído ao longo da história, desde o uso do fogo por civilizações antigas até os esforços dos alquimistas medievais. Durante a Revolução Industrial, os catalisadores ganharam importância nos processos químicos, impulsionando crescimento e inovação. Atualmente, esses são essenciais para reações em setores como petroquímicos e farmacêuticos, moldando processos industriais fundamentais. A catálise tem sido fundamental desde os primórdios da civilização, com sua importância indiscutível ao longo da história (Isahak e Al-Amiery, 2024).

A catálise envolve o estudo na mudança de velocidade de uma reação química pela introdução de um composto conhecido como catalisador, que não é consumido durante o processo. Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de reação sem sofrerem modificação da sua natureza química no processo (Araújo *et al.,* 2013). As reações que envolvem catalisadores podem ser classificadas em catálise homogênea (quando o catalisador e os reagentes constituem uma só fase) e catálise heterogênea (quando o catalisador e os reagentes apresentam mais de uma fase) podendo esses catalisadores apresentar natureza ácida ou básica (Costa, 2011).

Nos últimos anos, a pesquisa em catálise tem se expandido significativamente, abrangendo a aplicação de nanocatalisadores devido à sua alta seletividade e atividade catalítica em nível atômico e molecular. Esses materiais são particularmente úteis na indústria, especialmente quando compostos por nanopartículas metálicas. Outro campo emergente é o biodiesel, um biocombustível derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, que se destaca por sua renovabilidade e baixa toxicidade, oferecendo uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis tradicionais. A fotocatálise, que utiliza energia solar para excitar catalisadores, também está ganhando destaque como uma tecnologia eficiente e sustentável, promovendo reações químicas de maneira ambientalmente amigável.

Diante deste contexto, este trabalho faz uma revisão dos conceitos fundamentais e traz um apanhado de trabalhos recentes sobre catálise, abrangendo os principais tipos e aplicações. Serão abordados conceitos de catálise homogênea, enzimática e heterogênea, além da classificação dos catalisadores de acordo com suas propriedades, funções e aplicações. O estudo também explora a produção de biodiesel, detalhando as reações de esterificação e transesterificação que são essenciais para sua obtenção. Por fim, a revisão inclui uma análise da fotocatálise, destacando suas vantagens e potencial como tecnologia sustentável utilizando energia solar. Este levantamento, realizado por meio da plataforma *Science Direct*, visa fornecer uma visão abrangente conceitual e atualizada sobre esses temas, sem restrição temporal, contribuindo com área da catálise.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

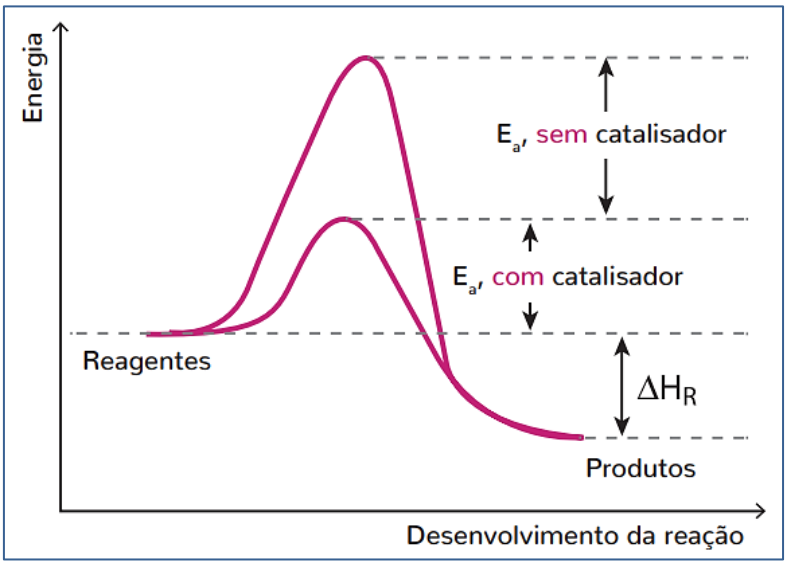
2.1. CATÁLISE

A catálise é um processo fundamental na química, permitindo aumentar a velocidade de reações. O processo ocorre quando um catalisador é adicionado à reação. O catalisador não é consumido durante a reação e atua diminuindo a energia de ativação, tornando-a mais favorável termodinamicamente. Catalisadores, frequentemente referidos como "facilitadores químicos," são substâncias que promovem reações químicas ao reduzir a energia de ativação necessária. Esses realizam essa função ao fornecer caminhos de reação alternativos que apresentam menores barreiras energéticas,

permitindo que as reações ocorram mais rapidamente. Esses agentes são essenciais em diversos processos químicos, pois possibilitam a realização de reações que, de outra forma, seriam excessivamente lentas ou energeticamente desfavoráveis dentro de prazos práticos (Isahak e Al-Amiery, 2024).

A Figura 1 ilustra a direção de reação. Existem diferentes tipos de catalisadores, incluindo os homogêneos, enzimáticos e heterogêneos. Esses catalisadores desempenham um papel importante em processos como a produção de combustíveis, síntese de produtos químicos e de remediação ambiental (Ferreira *et al.,* 2022).

Figura 1. Efeito dos catalisadores na energia de ativação das reações químicas.



Fonte: (*Google*, 2024).

Na Figura 1, há duas curvas: uma representando a reação sem o uso de catalisador, indicada por uma linha com energia de ativação alta, e outra representando a reação com o catalisador, indicada por uma linha com energia de ativação menor. Na ausência de um catalisador, a energia de ativação é alta, o que significa que a reação ocorre mais lentamente, pois os reagentes precisam superar uma barreira energética significativa para se converterem em produtos. Isso é representado pela linha contínua no gráfico. Por outro lado, quando um catalisador está presente, a energia de ativação é reduzida, permitindo que a reação ocorra de forma mais rápida. O catalisador facilita um caminho alternativo com menor energia de ativação, como mostra a linha tracejada no gráfico. Assim, o catalisador desempenha um papel crucial ao acelerar a reação, tornando-a mais eficiente e economizando energia. Essa redução da energia de ativação é essencial em muitos processos químicos, permitindo que as reações ocorram em condições mais amenas e com maior rapidez.

2.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA

A catálise homogênea é um fenômeno químico relevante tanto em ambientes acadêmicos quanto na indústria. O catalisador e os reagentes estão na mesma fase,

geralmente líquida, permitindo uma interação mais eficiente entre as substâncias envolvidas (1). Um exemplo desse tipo de catálise é a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada pelo íon brometo representada na Equação química balanceada (1):

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(1) + O_2 \cdot (g) \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Nesse processo, o catalisador participa das etapas intermediárias, mas não é consumido. Ao final da reação, esse é totalmente recuperado, tornando a reação mais rápida e eficaz. Catalisadores homogêneos, agentes que se dissolvem na mesma fase dos reagentes, constituem a base da proeza catalítica. Ao compartilhar a fase com os reagentes, esses promovem interações rápidas e aceleram reações que, de outra forma, poderiam ser lentas ou inviáveis. Suas contribuições são vastas, abrangendo desde processos fundamentais como a síntese de amônia até a complexa arte da síntese orgânica. Ao explorar o campo da catálise, é necessário reconhecer o papel essencial desses catalisadores em solução, pois demonstram o enorme potencial das interações entre catalisadores e reações químicas desde os primeiros estudos (Isahak e Al-Amiery, 2024).

2.3. CATÁLISE ENZIMÁTICA

A catálise enzimática ocorre quando as enzimas atuam como catalisadores biológicos, aumentando a velocidade das reações em nosso organismo. Essas moléculas de proteínas possuem um centro ativo que se combina com o substrato, criando um composto intermediário que se decompõe facilmente, originando os produtos desejados. A enzima não é consumida na reação e é regenerada, tornando-a altamente específica para uma única reação. Por exemplo, a pepsina no estômago decompõe proteínas, e a catalase acelera a decomposição da água oxigenada quando aplicada sobre ferimentos (Ferreira *et al.,* 2022).

2.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA

Denomina-se catálise heterogênea aquela reação na qual o catalisador se encontra num estado físico diferente do estado dos reagentes e produtos, formando um sistema com mais de uma fase. A ação de um catalisador é acelerar o desenvolvimento de uma determinada reação. Isto é possível porque o catalisador muda o mecanismo com que a reação se processa, levando a um "caminho alternativo" que exige menor energia de ativação para que a reação inicie e atinja o complexo ativado. (Gan *et al.,* 2012).

Devido a uma série de desafios associados ao uso de catalisadores homogêneos, incluindo a necessidade de múltiplas etapas de processamento, a complexidade na purificação dos produtos, a potencial corrosão dos reatores em condições de catálise ácida, a ocorrência de saponificação em catálise básica e a baixa atividade catalítica frente a álcoois de maior massa molar, a catálise heterogênea tem sido objeto de estudo como uma alternativa promissora. A abordagem visa melhorar a eficiência e a viabilidade econômica e ambiental dos processos, tornando-os mais limpos e sustentáveis (Álvarez *et al.,* 2023; Dong *et al.,* 2024; Gan *et al.,* 2012).

A sustentabilidade tem impulsionado a pesquisa no desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos como alternativa aos catalisadores ácidos homogêneos tradicionais (Abraham *et al.,* 2024). Devido à alta capacidade de quebra de ligações dos

catalisadores de fase sólida e à facilidade de separação do produto, esses catalisadores podem ser utilizados para processar a maioria dos tipos de resíduos plásticos e resinas (Chen, Xueru *et al.,* 2024).

Os catalisadores de fase sólida apresentam uma variedade de sítios ativos, incluindo sítios ácidos de Brønsted, sítios ácidos de Lewis, sítios metálicos e sítios redox. Esses sítios promovem uma gama de reações químicas (Chen, Xueru *et al.,* 2024), como hidrogenólise (Yang *et al.,* 2024), alquilação (Wang, S. *et al.,* 2024), isomerização (Wang, Q. *et al.,* 2024), oxidação (Ammar *et al.,* 2020), arilação (Zhang e Ma, 2024), acetalização (Putla *et al.,* 2024), hidrocraqueamento (Vance *et al.,* 2024), esterificação (Sturt *et al.,* 2019), transesterificação (Kivevele e Kichonge, 2024), entre outras.

O desenvolvimento de materiais catalíticos mais eficazes requer identificar as características que determinam a atividade e seletividade de um catalisador específico para um determinado processo (Nzuzo *et al.,* 2024). Os nanocatalisadores são fundamentais em diversos processos químicos e ambientais devido à sua ampla área superficial, elevada seletividade e alta atividade catalítica em nível atômico e molecular (Afolabi, 2024). Na indústria, frequentemente são empregados catalisadores heterogêneos compostos por nanopartículas metálicas que são suportadas ou funcionalizadas (Hutchings, 2024).

A Tabela 1 fornece uma classificação quanto as propriedades, funções e aplicações de nanocatalisadores heterogêneos.

Tabela 1. Classificação dos catalisadores de acordo com suas propriedades, funções e aplicações.

Classificação	Propriedades	Funções	Aplicações
À base de metais	Alta área superficial, atividade catalítica	Catálise de reações químicas	Remediação ambiental (Chen, X. *et al.,* 2024), células de combustível (Qiu *et al.,* 2024)
À base de óxido	Estabilidade química de superfície ajustável	Hidrogenação, oxidação seletiva	Indústria petroquímica (Gao, J. *et al.,* 2024), farmacêutica (Hutchings, 2024)
À base de carbono	Alta condutividade, funcionalização superficial	Eletrocatálise, adsorção	Armazenamento de energia (Song *et al.,* 2024), sensores (Alizadeh *et al.,* 2019)
À base de polímeros	Flexibilidade, propriedades de superfície ajustáveis	Mimetismo enzimático, liberação controlada	Liberação de fármacos (Demirci *et al.,* 2024), degradação de antibióticos (Cao *et al.,* 2024)
Magnético	Responsividade magnética, fácil separação	Entrega de medicamentos direcionada, tratamento de águas residuais	Aplicações biomédicas (Tang *et al.,* 2024), limpeza ambiental (Shi *et al.,* 2024)
Semicondutor	Fotoatividade, ajuste de bandgap	Fotocatálise, conversão de energia solar	Divisão de água (Kutlusoy *et al.,* 2022), células solares (Fang *et al.,* 2024)
Bimetálicos	Efeitos sinérgicos, atividade catalítica melhorada	Hidrogenação, desidrogenação	Síntese química (Choi e Omanovic, 2024), catalisadores automotivos (Arbak *et al.,* 2023)
Núcleo-shell	Estabilidade do núcleo, reatividade da superfície da casca	Desempenho catalítico aprimorado	Oxidação catalítica (Chen *et al.,* 2020)
Enzima	Especificidade, biocompatibilidade	Transformações bioquímicas	Biocatálise (Li *et al.,* 2024), biossensores (Wen *et al.,* 2024)

Fonte: Adaptado de Afolabi (2024).

A classificação dos nanocatalisadores é diversificada, incluindo metais, óxidos metálicos, átomos únicos e nanocatalisadores à base de carbono, utilizados em reações catalíticas voltadas para aplicações energéticas. Os nanocatalisadores podem ainda ser categorizados como nanoparticulados, nanoporosos, nanocristalinos e supramoleculares, cada um com propriedades e funções específicas em processos catalíticos (Afolabi, 2024). A catálise por metais de transição é uma das abordagens mais eficazes para a síntese de moléculas, tanto em contextos acadêmicos quanto industriais. Possui um extenso conjunto de aplicações práticas, incluindo as indústrias farmacêutica, agroquímica, de materiais e de química fina (Zhou *et al.,* 2024).

Dentre as especificações que podem ser estudadas na catálise, o ajuste dos parâmetros de uma reação catalítica é tipicamente realizada para estabelecer as condições ideais visando o resultado desejado da reação. Esse processo também pode revelar informações importantes sobre o mecanismo de reação (Jankovič *et al.,* 2024).

A catálise e outras propriedades do material dependem fortemente de sua estrutura cristalina. Além disso, variações nas estratégias de síntese permitem a obtenção de diferentes características estruturais, o que pode otimizar ou modificar o desempenho do material (Ücker *et al.,* 2021). O desempenho da adsorção é influenciado pelas propriedades físico-químicas dos catalisadores, como área superficial específica, tamanho de partícula e hidrofobicidade. Essas propriedades podem ser ajustadas por meio de modificações materiais, incluindo efeito de confinamento, engenharia de defeitos, funcionalização de superfície, dopagem de elementos e complexação com agentes quelantes (Luo *et al.,* 2024).

O controle do tamanho das partículas de nanopartículas metálicas pode ter um efeito significativo nas propriedades e nas interações estruturais dos catalisadores suportados. Isso significa que pequenas variações no tamanho das partículas podem alterar como os átomos e as moléculas se organizam na superfície do catalisador, afetando diretamente sua atividade catalítica. Além disso, os cientistas têm estudado minuciosamente como as propriedades eletrônicas dessas interações entre o metal e o suporte influenciam o modo como ocorrem as reações químicas. Essas propriedades eletrônicas referem-se à forma como os elétrons se distribuem e se movem na interface entre o metal da nanopartícula e o material suporte (Nzuzo *et al.,* 2024).

2.5. BIODIESEL

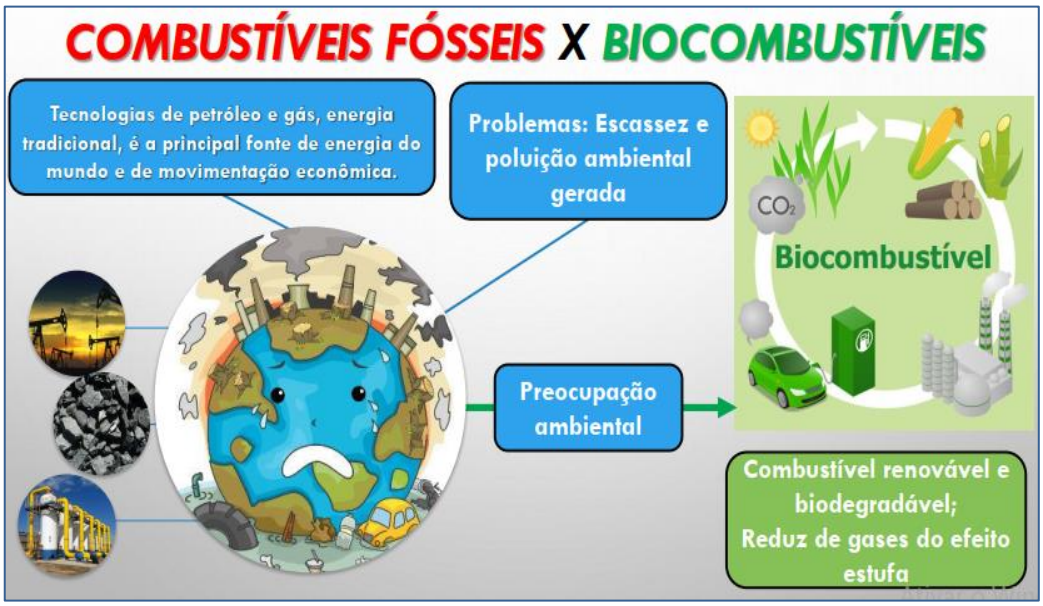
A redução contínua de recursos fósseis, combinada com o aumento da demanda por energia e os desafios ambientais, impulsiona o desenvolvimento de produtos químicos e combustíveis de baixa emissão de carbono. Esses esforços visam atender às rigorosas normas de emissões de CO_2 e alcançar as metas de descarbonização (Chen *et al.,* 2023; Lu *et al.,* 2024; Yang *et al.,* 2024). A condução de pesquisas nesse sentido permitem a otimização e desenvolvimento de novas tecnologias e abordagens de menor custo, direcionadas à utilização de fontes renováveis como a energia solar, eólica e de biomassa. Tais recursos renováveis já demonstraram potencial para suprir até dois terços da demanda energética global (Cavalcante *et al.,* 2021; Ismaeel *et al.,* 2024).

Consequentemente, a busca por uma geração de combustível sustentável e limpa, que não comprometa a segurança do ecossistema, conforme estabelecido pelo 7º Objetivo de Desenvolvimento Sustentável da ONU, provocou uma mudança de paradigma,

afastando-se dos combustíveis fósseis e promovendo o uso de recursos mais eficientes e de baixo carbono para a produção de combustíveis limpos (Orege *et al.,* 2022).

A Figura 2 detalha esquematicamente o paradigma comparativo entre combustíveis fósseis e biocombustíveis.

Figura 2: Esquema comparativo entre combustíveis fósseis e biocombustíveis.



Fonte: Autores (2024).

Nos últimos anos, o biodiesel tem ganhado destaque devido às suas diversas vantagens, incluindo a renovabilidade, baixa toxicidade, redução de emissões de poluentes e alta biodegradabilidade. Em função dessas características, prevê-se que o biocombustível se torne um substituto para os combustíveis fósseis (Cheng *et al.,* 2022). O biodiesel é composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de materiais naturais renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais (Ching-Velasquez *et al.,* 2020). O biodiesel pode ser utilizado como combustível em motores diesel para veículos, equipamentos estacionários e fornos. Adicionalmente, é aplicável para aquecimento e acionamento de geradores. Em termos de utilização, o biodiesel pode ser empregado puro ou misturado com diesel de petróleo em diversas proporções (Okolie *et al.,* 2022).

A produção de biodiesel pode ser executada através da catálise heterogênea, a qual oferece benefícios técnicos e ambientais superiores aos da catálise homogênea. Esse método facilita a purificação dos monoésteres alquilícos, possibilita a reutilização do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Para além disso, simplifica a recuperação e purificação da glicerina. Diversos materiais sólidos, como MOFs (Maleki *et al.,* 2024), argila montmorilonita K-30 (Ayoub *et al.,* 2016) zeólitas (He *et al.,* 2024; Karimi e Saidi, 2024) e materiais magnéticos como a ferrita Ni-Zn (Farias *et al.,* 2020), têm sido propostos como catalisadores promissores para a síntese de biodiesel (Muciño *et al.,* 2014).

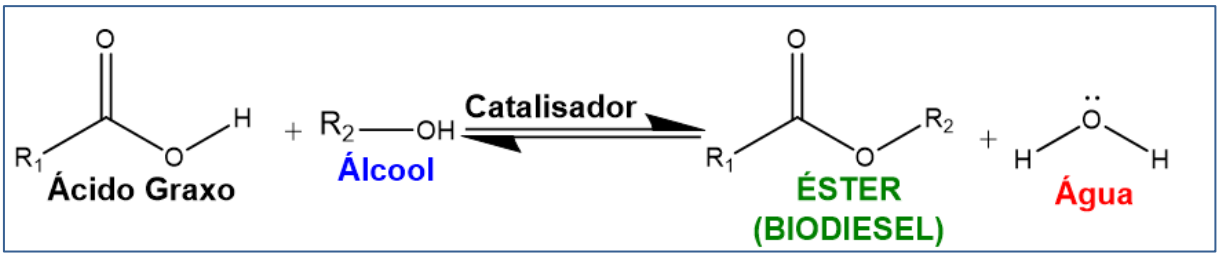
Nas próximas seções estão apresentados com mais detalhes estudos sobre as reações de transesterificação, esterificação e TES (transesterificação e esterificação simultânea), assim como as categorias de catalisadores que podem ser empregados nestas reações objetivando a síntese de biodiesel.

2.5.1. REAÇÕES PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

2.5.1.1. ESTERIFICAÇÃO

A reação de esterificação ocorre quando um ácido graxo reage com um álcool de cadeia curta, na presença de catalisador, dando origem a éster de ácidos graxos e água, (Mansir *et al.,* 2017) conforme ilustra a reação geral na Figura 3.

Figura 3: Reação geral de esterificação.



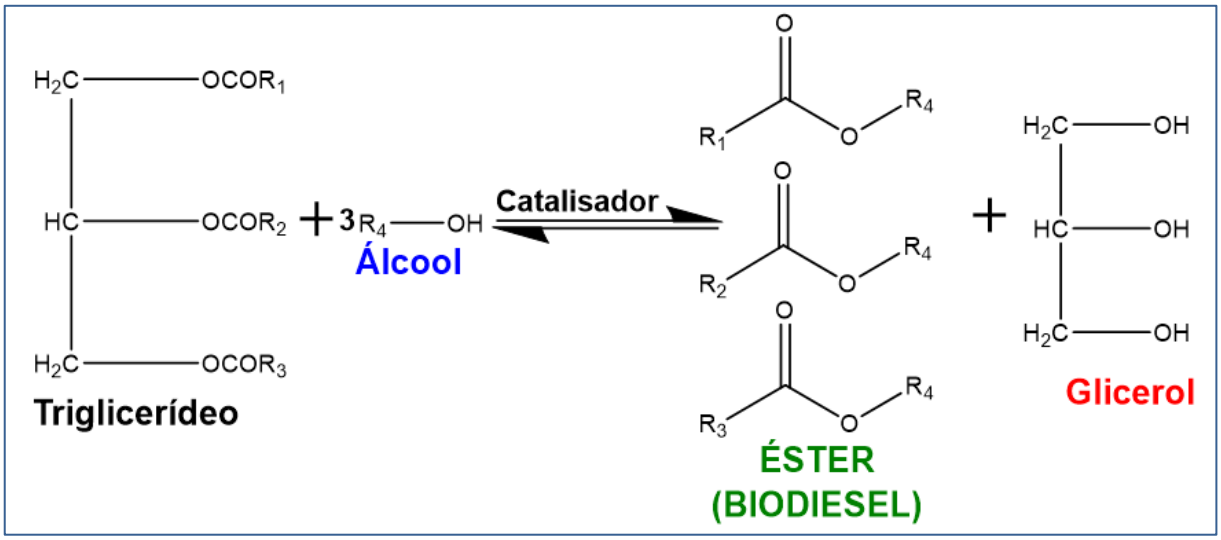
Fonte: Adaptado (Atadashi *et al.,* 2013).

O processo de esterificação de ácidos graxos assume grande importância para a produção de biodiesel ao ser considerada rota tecnológica baseada em matérias-primas de alta acidez. Portanto, o uso de reações de esterificação está usualmente associado ao desenvolvimento de processos híbridos, conforme Ramos *et al*. (2017) e Silva *et al*. (2019). Mesmo porque ácidos graxos representam excelentes fontes de gorduras presentes em matérias-primas como óleos de residuais e sebo bovino. A produção de biodiesel por esterificação apresenta como principais vantagens, segundo a literatura, a possibilidade de produção desse combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado e a formação apenas de água como subproduto, por outro lado podemos citar como desvantagem principal a saponificação gerada por reações secundárias de hidrólise, por exemplo durante o processo reacional da catálise homogênea (Santos e Da Silva, 2016).

2.5.1.2. TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel sendo a mais difundida tanto em frente homogênea quanto heterogênea e ocorre pela reação entre o óleo vegetal (rico em triglicerídeos) com um álcool (metanol, etanol, propanol, butanol) em presença de um catalisador (que podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos). Nesse processo, obtém-se ésteres de ácidos graxos (Biodiesel) e glicerol como coproduto, que é removida por decantação (Mansir *et al.,* 2017). A Figura 4 ilustra a reação geral da transesterificação.

Figura 4: Reação geral de transesterificação.



Fonte: Adaptado Atadashi *et al.* (2013).

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, (Figura 4) consiste na reação entre um éster e um álcool, com formação de outro éster e outro álcool, acontecendo em basicamente 3 etapas: os triglicerídeos (triésteres) reagem com álcool formando biodiesel, os diglicerídeos reage com álcool formando biodiesel e por fim os monoglicerídeos reagem com álcool formando outra molécula de biodiesel e glicerol como subproduto (Lee *et al.,* 2014).

O elevado teor de acidez dos óleos representa um desafio para a catálise básica tradicional, pois os ácidos graxos livres presentes reagem com o catalisador, formando ésteres de sódio ou potássio (sabão). Esta reação secundária complica a separação dos ésteres durante a purificação do produto final, resultando em menor rendimento e aumento das etapas de purificação. A catálise heterogênea ácida surge como uma alternativa viável para superar os problemas de saponificação associados ao uso de catalisadores alcalinos, ao mesmo tempo que facilita a recuperação tanto do produto quanto do catalisador em um menor número de etapas (Alcañiz-Monge *et al.,* 2013; Santos e Da Silva, 2016).

Ismaeel *et al*. (2024) destacam que o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos possibilita a produção contínua de biodiesel a partir de fontes acessíveis, como gordura animal, óleo de cozinha usado e outros óleos derivados de resíduos. Esse avanço tornou o processo economicamente mais viável.

Óxidos metálicos têm sido investigados como catalisadores para produção de biodiesel, sendo comum o uso de óxidos simples, tais como $ZnAl_2O_4$ (Alves *et al.,* 2012), V_2O_5 (Almeida *et al.,* 2016), Nb_2O_5 (Sturt *et al.,* 2019) e MoO_3 (Da Silva *et al.,* 2022) ou mistos TiO_2-ZnO (Zahed *et al.,* 2021) e CaO-ZrO_2 (Ghasemi *et al.,* 2024), e dentre a variedade de métodos de obtenção, podem ser obtidos, por exemplo pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse (Huang *et al.,* 2024; Silva, Farias, Meneghetti, *et al.,* 2022; Umbarkar *et al.,* 2009; Zakharova *et al.,* 2007).

O desempenho desses materiais como catalisadores está relacionado com a elevada área superficial que assegura a presença de sítios de adsorção disponíveis para

qualquer espécie que participe de reações influenciadas pela superfície (Muciño *et al.,* 2014; Nzuzo *et al.,* 2024). Esses catalisadores ainda podem ser recuperados para posterior reuso em outros processos reacionais (Maleki *et al.,* 2024). Devido estas vantagens, o uso de catalisadores sólidos nanométricos para reação de transesterificação e esterificação de óleos vegetais em biodiesel tem apresentado resultados significativos (Dantas *et al.,* 2017; Srikumar *et al.,* 2024).

Cerâmicas magnéticas têm sido exploradas principalmente com relação as características intrínsecas e extrínsecas destes materiais. Dentre os materiais cerâmicos magnéticos de interesse tecnológico, destacam-se as ferritas, materiais que contêm ferro, oxigênio e outro metal, apresentando características magnéticas com fórmula química $M^{2+}[Fe2^{3+}]O_4$ (onde o M = metal que pode ser Ni, Zn, Cu, etc.) e condutividade elétrica relativamente alta (Diniz *et al.,* 2014).

Alves *et al*. (2014) por exemplo obteve nanopartículas de cádmio e estanho por meio de co-preciptação e avaliou na obtenção de biodiesel via reações de esterificação e transesterificação, alcançados altos rendimentos, cerca de 84 %, após 1 h de reação a 200 °C, utilizando uma razão álcool/óleo 5:4. Santos *et al*. (2024) desenvolveram um catalisador magnético $NaAlO_2/CuFe_2O_4$ para produzir biodiesel. As condições otimizadas foram 95 °C, razão molar metanol/óleo de 13: 1,8 % de catalisador e 60 minutos, alcançando 95,9 % de éster. O catalisador demonstrou estabilidade catalítica (>90%) em quatro ciclos e eficiente separação magnética (Ms = 23,62 emu g^{-1}). Bousba *et al*. (2024) prepararam um catalisador magnético de $NaOH/CoFe_2O_4$ para transesterificação de óleo de cozinha residual com metanol, alcançando 98,71 % de biodiesel. As condições experimentais foram 3 % em peso de catalisador, razão molar metanol/óleo de 12:1, temperatura de 65 °C, em 1 h de reação.

Segundo Dantas *et al*. (2017) no campo da catálise, os catalisadores magnéticos podem atuar como potentes e promissores na catálise heterogênea, isso porque as estruturas nanométricas fornece catalisadores com uma maior quantidade de sítios químicos ativos, promovendo assim uma área maior de superfície e expansão, e por consequência deste uma maior quantidade de sítios químicos ativos, em seu estudo mostra ainda que as nanopartículas tem grande área de superfície e alta área de transferência de massa, critérios ideais para um suporte de catálise.

Recentemente o grupo de pesquisa (LabSMaC) tem relatado desempenho favoráveis de sólidos nanométricos tipo ferritas espinélio inverso $(AB)_2O_4$ e molibdênio, nas reações para obtenção de biodiesel, que são da família dos óxidos metálicos, obtidas pelo método químico da reação de combustão com potencial aplicação nas reações de transesterificação e esterificação (Da Silva *et al.,* 2020; Dantas *et al.,* 2017; Silva, A. L. *et al.,* 2019; Silva, Farias, Da Costa Agra De Melo, *et al.,* 2022; Silva *et al.,* 2024; Silva *et al.,* 2017).

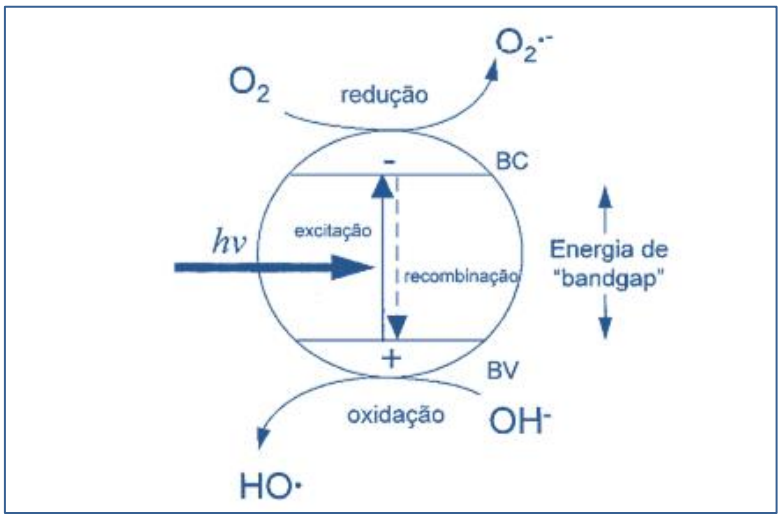
2.6. FOTOCATÁLISE

Nas últimas décadas, a exploração da energia solar tem se intensificado, consolidando-se como uma alternativa abundante, limpa e renovável à energia fóssil tradicional. Essa tecnologia não apenas possibilita uma redução significativa no consumo de energia, mas também alcança uma maior eficiência na conversão energética (Xiao *et al.,* 2024). A fotocatálise é uma técnica eficiente e ecologicamente sustentável para catalisar reações químicas utilizando energia solar diretamente para excitar

catalisadores. Em sistemas fotocatalíticos, o bandgap (Eg) de semicondutores catalíticos geralmente varia de 0,1 eV a 4 eV (Wang, J. *et al.,* 2024).

Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é ilustrada na Figura 5.

Figura 5. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. banda de valência e banda de condução.



Fonte: (Nogueira e Jardim, 1998).

No processo de fotocatálise, o efeito fotoelétrico resulta na excitação dos fotoelétrons, que são então transferidos para os sítios ativos, acelerando a dissociação dos reagentes superficiais ou microetapas específicas da reação. Paralelamente, os buracos separados também podem funcionar como sítios ativos catalíticos potenciais (Zhang *et al.,* 2024).

A fotocatálise heterogênea, utilizando semicondutores como catalisadores, é um método recentemente consolidado de Processos Oxidativos Avançados (POAs) que se mostra eficaz na degradação de corantes (Gomes *et al.,* 2023) e medicamentos (Rameel *et al.,* 2023). O semicondutor catalítico é ativado mediante a irradiação de fótons com energias iguais ou superiores à sua energia de gap de banda, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (Rangel *et al.,* 2022; Ücker *et al.,* 2021). Além disso, o carregamento de nanopartículas metálicas em catalisadores semicondutores é uma estratégia eficaz para aprimorar a separação de portadores de carga fotogerada e aumentar a absorção de energia da luz visível (Zeng *et al.,* 2023).

Conforme reportado por Yu *et al*. (2024), o mecanismo fotocatalítico baseia-se em reações redox facilitadas por materiais semicondutores quando excitados pela energia solar. Materiais como WO_3 (Liu *et al.,* 2024; Thanh Tung *et al.,* 2023), Fe_2O_3 (Gao, Y. *et al.,* 2024; Guo *et al.,* 2024), TiO_2 (Liu *et al.,* 2024; Thanh Tung *et al.,* 2023) e Nb_2O_5 (Rafaela De Almeida *et al.,* 2022; Santos *et al.,* 2023) são comumente utilizados como fotocatalisadores. Esse processo envolve a formação de pares elétron-buraco. Quando a energia da radiação solar iguala ou excede a energia de bandgap das nanopartículas fotocatalíticas, os elétrons da banda de valência (VB) do material semicondutor são

excitados para a banda de condução (CB), resultando na criação de buracos estáveis na VB. Esse processo de excitação gera pares elétron-buraco, os quais são essenciais para a ocorrência das reações fotocatalíticas.

Nosso grupo recentemente sintetizou TiO_2 em larga escala piloto por meio de reação de combustão. Essa abordagem visa melhorar a eficiência dos processos fotocatalíticos. No entanto, apesar dos avanços, ainda se enfrenta desafios significativos, incluindo limitações na estrutura, composição e propriedades intrínsecas do catalisador. Assim, há uma necessidade de desenvolver uma metodologia eficiente, custo-efetiva e amplamente aplicável para aprimorar os processos de conversão fotocatalítica.

3. CONCLUSÕES

Os processos catalíticos desempenham um papel essencial no mundo moderno, impactando uma ampla gama de setores industriais, ambientais e energéticos. A catálise é fundamental para aumentar a eficiência de reações químicas, permitindo que ocorram de forma mais rápida e com menor consumo de energia. Isso é crucial em diversas indústrias, como a petroquímica, farmacêutica, agroquímica e de produção de alimentos, onde os catalisadores são usados para sintetizar produtos químicos de maneira econômica e sustentável.

No setor energético, os processos catalíticos são vitais para a produção de combustíveis e na conversão de recursos naturais em energia utilizável. Por exemplo, a reforma catalítica de hidrocarbonetos é essencial na produção de hidrogênio, que é uma fonte de energia limpa. Além disso, catalisadores são usados em células de combustível, que convertem hidrogênio e oxigênio em eletricidade de forma eficiente e com baixas emissões.

A catálise também desempenha um papel crucial na mitigação de impactos ambientais. Catalisadores são utilizados em processos de tratamento de efluentes e na purificação do ar, como na conversão de gases poluentes emitidos por veículos em substâncias menos nocivas, através dos catalisadores automotivos. Sem esses processos, os níveis de poluição seriam significativamente mais altos, agravando problemas como as mudanças climáticas e a deterioração da qualidade do ar e da água.

Além disso, a catálise está na vanguarda do desenvolvimento de tecnologias verdes, que visam a produção sustentável de produtos químicos e energias renováveis. Isso inclui o uso de catalisadores em processos como a fotossíntese artificial, que busca replicar a capacidade das plantas de converter luz solar em energia química, e na produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis.

Os materiais cerâmicos, como ferritas do tipo espinélio, MoO_3 e TiO_2, têm se destacado na ciência dos materiais, particularmente em processos catalíticos, devido às suas propriedades físico-químicas únicas. As ferritas, que são óxidos metálicos com estrutura de espinélio, possuem elevada estabilidade térmica e química, além de propriedades magnéticas que podem ser moduladas por dopagem com diferentes cátions metálicos. Essas características tornam as ferritas altamente eficientes em processos catalíticos, como na degradação de poluentes orgânicos e na produção de hidrogênio a partir de reações de reforma.

O molibdênio trióxido (MoO_3) é outro material cerâmico amplamente utilizado como catalisador. Este composto apresenta uma alta capacidade de promover reações de

oxidação, sendo crucial em processos industriais como a oxidação seletiva de hidrocarbonetos e a dessulfurização de combustíveis. A estrutura em camadas de MoO_3 permite uma elevada dispersão dos sítios ativos, aumentando a eficiência catalítica. Além disso, a possibilidade de dopagem e modificação estrutural deste material amplia suas aplicações em diversas reações catalíticas.

O dióxido de titânio (TiO_2), por sua vez, é um dos materiais cerâmicos mais estudados e utilizados em processos catalíticos, principalmente devido às suas propriedades fotocatalíticas. TiO_2 é amplamente aplicado na degradação de poluentes em água e ar, aproveitando a capacidade de gerar espécies reativas quando irradiado com luz UV. Essa característica é fundamental em tecnologias de purificação ambiental e em células solares de terceira geração.

No Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LabSMac) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), os estudos envolvendo esses materiais cerâmicos têm avançado significativamente. A pesquisa no LabSMaC foca na síntese, caracterização e aplicação de materiais cerâmicos sintetizados por reação de combustão dentre outros ferritas, MoO_3 e TiO_2 em processos catalíticos inovadores. O laboratório tem se destacado por desenvolver materiais com propriedades otimizadas para reações específicas, utilizando técnicas de síntese avançadas que permitem o controle preciso da morfologia e composição dos catalisadores. Além disso, os estudos realizados no LabSMaC contribuem para a compreensão dos mecanismos catalíticos em nível molecular, o que é fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias mais eficientes e sustentáveis.

Em resumo, os materiais cerâmicos como ferritas, MoO_3 e TiO_2 desempenham um papel crucial em processos catalíticos, com aplicações que vão desde a proteção ambiental (processos fotocatalíticos em corantes) até a produção de energia (produção de Biodiesel). As pesquisas desenvolvidas no LabSMaC-UFCG destacam-se por abordar desafios atuais na área de catálise, oferecendo soluções inovadoras e contribuindo significativamente para o avanço da ciência e da tecnologia.

REFERÊNCIAS

[1] ABRAHAM, R.; AGOLA, A.; SHUKLA, A.; SHARMA, R.; LALIT AMETA, K.; BELLARE, J.; OCHHAVLAL SHAH, D.; KUMAR MISHRA, M. Micellar catalysis by dodecylbenzenesulfonic acid in water: Significance of dynamic micelles. **Journal of Molecular Liquids,** v. 401, 2024.

[2] AFOLABI, R. O. A comprehensive review of nanosystems' multifaceted applications in catalysis, energy, and the environment. **Journal of Molecular Liquids,** v. 397, 2024.

[3] ALCAÑIZ-MONGE, J.; TRAUTWEIN, G.; MARCO-LOZAR, J. P. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers. **Applied Catalysis A: General,** v. 468, p. 432-441, 2013.

[4] ALIZADEH, T.; NAYERI, S.; HABIBI-YANGJEH, A. Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4/Fe_3O_4/BiOI)-carbon composite electrode as a highly sensitive and selective citric acid sensor: Three-component nanocomposite as a definitive factor for selectivity in catalysis. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 279, p. 245-254, 2019.

[5] ALMEIDA, T.; RODRIGUES, I.; ESTRELA, T.; NUNES, C.; MACHADO, L.; LEÃO, K.; BARROS, I.; AMORIM, F.; BRAGA, V. Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide. **Energy,** v. 97, p. 528-533, 2016.

[6] ÁLVAREZ, M. S.; LONGO, M. A.; RODRÍGUEZ, A.; DEIVE, F. J. The role of deep eutectic solvents in catalysis. A vision on their contribution to homogeneous, heterogeneous and electrocatalytic processes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2023.

[7] ALVES, C.; DE OLIVEIRA, A.; CARNEIRO, S.; SANTOS, R.; DE MELO, S. V.; ANDRADE, H.; MARQUES, F.; TORRES, E. Transesterification of waste frying oils using $ZnAl_2O_4$ as heterogeneous catalyst. **Procedia Engineering** v. 42, p. 1928-1945, 2012.

[8] ALVES, M. B.; MEDEIROS, F.; SOUSA, M. H.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Cadmium and tin magnetic nanocatalysts useful for biodiesel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 25, p. 2304-2313, 2014.

[9] AMMAR, S. H.; SALMAN, M. D.; SHAFI, R. F. Catalytic activity of niobium oxide supported bimetallic nanocatalysts (IrxPt1-x/Nb_2O_5) for oxidation of formaldehyde at moderate temperature. **Colloid and Interface Science Communications,** v. 38, 2020.

[10] ARAÚJO, C. D. M. D.; DE ANDRADE, C. C.; E SILVA, E. D. S.; DUPAS, F. A. J. R.; REVIEWS, S. E. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 27, p. 445-452, 2013.

[11] ARBAK, A.; ATTAR, A.; ALTIKATOGLU YAPAOZ, M.; ARMAĞAN, M.; BULBUL, Y.; DEMIR, E. K.; KARAGÖZ, Y. Experimental investigation of bimetallic nanoparticles heat transfer characteristics in automotive radiators. **Case Studies in Thermal Engineering,** v. 43, 2023.

[12] ATADASHI, I.; AROUA, M.; AZIZ, A. A.; SULAIMAN, N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry,** v. 19, n. 1, p. 14-26, 2013.

[13] AYOUB, M.; ULLAH, S.; INAYAT, A.; BHAT, A. H.; HAILEGIORGIS, S. M. Process optimization for biodiesel production from waste frying oil over montmorillonite clay k-30. **Procedia engineering** v. 148, p. 742-749, 2016.

[14] BOUSBA, D.; SOBHI, C.; ZOUAOUI, E.; ROUIBAH, K.; BOUBLIA, A.; FERKOUS, H.; HADDAD, A.; GOUASMIA, A.; AVRAMOVA, I.; MOHAMMED, Z.; PARVULESCU, V. I.; YADAV, K. K.; HASAN, M.; CABRAL-PINTO, M. M. S.; ELBOUGHDIRI, N.; BENGUERBA, Y. Efficient biodiesel production from recycled cooking oil using a NaOH/$CoFe_2O_4$ magnetic nano-catalyst: synthesis, characterization, and process enhancement for sustainability. **Energy Conversion and Management,** v. 300, 2024.

[15] CAO, D.-Q.; FANG, R.-K.; SONG, Y.-X.; MA, M.-G.; LI, H.; HAO, X.-D.; WU, R.; CHEN, X. Contact-electro-catalysis for degradation of trace antibiotics in wastewater. **Chemical Engineering Journal,** v. 487, 2024.

[16] CAVALCANTE, F. T. T.; NETO, F. S.; RAFAEL DE AGUIAR FALCÃO, I.; ERICK DA SILVA SOUZA, J.; DE MOURA JUNIOR, L. S.; DA SILVA SOUSA, P.; ROCHA, T. G.; DE SOUSA, I. G.; DE LIMA GOMES, P. H.; DE SOUZA, M. C. M.; DOS SANTOS, J. C. S. Opportunities for improving biodiesel production via lipase catalysis. **Fuel,** v. 288, 2021.

[17] CHEN, D.; SHI, J.; SHEN, H. High-dispersed catalysts of core–shell structured Au@SiO_2 for formaldehyde catalytic oxidation. **Chemical Engineering Journal,** v. 385, 2020.

[18] CHEN, Q.; WANG, A.; QUAN, W.; GONG, W. Efficient synthesis of biodiesel from Hyoscyamus niger L. seed oil by base catalysis. **Fuel Processing Technology,** v. 241, 2023.

[19] CHEN, X.; CHENG, L.; GU, J.; YUAN, H.; CHEN, Y. Chemical recycling of plastic wastes via homogeneous catalysis: A review. **Chemical Engineering Journal,** v. 479, 2024.

[20] CHEN, X.; YAO, L.; XU, S.; HE, J.; LI, N.; LI, J.; LIU, B.; ZHU, Y.; CHEN, X.; WANG, H.; ZHU, R. Electron transfer mediated photo-Fenton-like synergistic catalysis of Fe,Cu-doped MIL-101 coupled with Ag(3)PO(4): Quantitative evaluation and DFT calculations. **Environ Pollut,** v. 351, p. 124083, 2024.

[21] CHENG, J.; MAO, Y.; GUO, H.; QIAN, L.; SHAO, Y.; YANG, W.; PARK, J.-Y. Synergistic and efficient catalysis over Brønsted acidic ionic liquid [BSO_3HMIm][HSO_4]–modified metal–organic framework (IRMOF-3) for microalgal biodiesel production. **Fuel,** v. 322, 2022.

[22] CHING-VELASQUEZ, J.; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R.; RODRIGUES, R. C.; PLATA, V.; ROSALES-QUINTERO, A.; TORRESTIANA-SÁNCHEZ, B.; TACIAS-PASCACIO, V. G. Production and characterization of biodiesel from oil of fish waste by enzymatic catalysis. **Renewable Energy,** v. 153, p. 1346-1354, 2020.

[23] CHOI, K.; OMANOVIC, S. Solution combustion synthesis of nanostructured Ni/W-containing electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: The effect of fuel-to-oxidant ratio. **Nano-Structures & Nano-Objects,** v. 37, 2024.

[24] COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. 2011.

[25] DA SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; DA COSTA AGRA DE MELO, J. B.; RODRIGUES, A. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; DE MELO COSTA, A. C. F. Synthesis of MoO_3 by pilot-scale combustion reaction and evaluation in biodiesel production from residual oil. **International Journal of Energy Research**, 2022.

[26] DA SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; PONTES, J. R. M.; RODRIGUES, A. M.; COSTA, A. C. F. D. M. Synthesis of the ZnO-$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$-Fe_2O_3 magnetic catalyst in pilot-scale by combustion reaction and its application on the biodiesel production process from oil residual. **Arabian Journal of Chemistry,** v. 13, n. 11, p. 7665-7679, 2020.

[27] DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A.; CORNEJO, D.; COSTA, A. Magnetic nanocatalysts of Ni0. 5Zn0. 5Fe2O4 doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel,** v. 191, p. 463-471, 2017.

[28] DEMIRCI, S.; YILDIZ, M.; SAHINER, N. Phosphazene-based covalent organic polymers as metal-free catalysts with improved H_2 generation from $NaBH_4$ in methanol with superior catalytic activity and re-generation ability. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 12, n. 2, 2024.

[29] DINIZ, V.; KIMINAMI, R.; CORNEJO, D.; COSTA, A. Estudo microestrutral e magnético de ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizadas por energia de micro-ondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** v. 9, n. 3, p. 157-161, 2014.

[30] DONG, Y.; HAN, H.; ZHANG, J.; ZHU, Y.; SONG, H.; AN, Z.; HE, J. Intercalation chemistry and confined asymmetric catalysis. **Molecular Catalysis,** v. 556, 2024.

[31] FANG, J.; WANG, D.; XU, H.; SUN, F.; FAN, Y.; CHEN, R.; LIU, Q. Unleashing solar energy's full potential: Synergetic thermo-photo catalysis for enhanced hydrogen production with metal-free carbon nitrides. **Energy Conversion and Management,** v. 300, 2024.

[32] FARIAS, A. F.; DE ARAÚJO, D. T.; DA SILVA, A. L.; LEAL, E.; PACHECO, J. G.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H.; COSTA, A. C. D. M. Evaluation of the catalytic effect of ZnO as a secondary phase in the $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ system and of the stirring mechanism on biodiesel production reaction. **Arabian Journal of Chemistry,** v. 13, n. 6, p. 5788-5799, 2020.

[33] FERREIRA, L. E. M.; RIBEIRO, R. S. A.; MADRIAGA, V. G. C.; VASCONCELOS, S. C.; SHIMABUKURO, E. T. T.; ROSSA, V.; VIEIRA, S. S.; PASSOS, F. B.; LIMA, T. M. Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações. **Quimica nova,** v. 45, n. 02, p. 194-206, 2022.

[34] GAN, S.; NG, H. K.; CHAN, P. H.; LEONG, F. L. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. **Fuel Processing Technology,** v. 102, p. 67-72, 2012.

[35] GAO, J.; JIA, C.; YU, F.; CAO, Y.; ZHU, L.; LI, A.; SUN, L.; LIN, L.; WU, X.; HE, Z.; ZHOU, Z.; CLARK, J. H.; LI, L.; WANG, Y.; ZHU, X.; ZHANG, S. Porous graphene-assisted dynamic Pd catalysis for superior hydrogenation. **Applied Catalysis B: Environment and Energy,** v. 352, 2024.

[36] GAO, Y.; LI, Y.; ZOU, D. Unraveling the synergistic effect of adsorption-photocatalysis in magnetically recyclable Fe_3O_4/metal-organic gels/sodium alginate beads for chlortetracycline hydrochloride elimination. **Chemical Engineering Journal,** v. 480, 2024.

[37] GHASEMI, I.; HAGHIGHI, M.; BEKHRADINASSAB, E.; EBRAHIMI, A. Ultrasound-assisted dispersion of bifunctional CaO-ZrO_2 nanocatalyst over acidified kaolin for production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable Energy,** v. 225, p. 120287, 2024.

[38] GOMES, G. H. M.; OLUSEGUN, S. J.; GABRIEL, J. B.; COSTA, R. C. V.; MOHALLEM, N. D. S. The role of crystalline Nb_2O_5 nanoparticles for enhanced dye adsorption and photodegradation. **Ceramics International,** v. 49, n. 4, p. 6164-6176, 2023.

[39] GUO, Y.; YAN, J.; CHEN, Z.; DUAN, C.; LI, C.; LI, Y.; KAWI, S. Synergistic adsorption-photocatalysis effect of α-Fe_2O_3-loaded acyl chloride-covalent organic framework (AC-COF) @MIL-101 porous composites for boosted tetracycline removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 12, n. 2, 2024.

[40] HE, P.; ZHANG, W.; FU, G.; XIE, E.; WANG, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, T.; WU, G. Two-dimensional Mo catalysts supported on the external surface of planar Silicalite-1 zeolite for biodiesel production from waste cooking soybean oil: Transesterification experiment and kinetics. **Fuel,** v. 360, p. 130610, 2024.

[41] HUANG, H.; MU, J.; LIANG, M.; QI, R.; WU, M.; XU, L.; XU, H.; ZHAO, J.; ZHOU, J.; MIAO, Z. One-pot synthesis of MoO_3-ZrO_2 solid acid catalyst for solvent-free solketal production from glycerol. **Molecular Catalysis,** v. 552, 2024.

[42] HUTCHINGS, G. J. Catalysis using gold containing materials. **Journal of Catalysis,** v. 432, 2024.

[43] ISAHAK, W. N. R. W.; AL-AMIERY, A. Catalysts driving efficiency and innovation in thermal reactions: A comprehensive review. **Green Technologies and Sustainability,** v. 2, n. 2, 2024.

[44] ISMAEEL, H. K.; ALBAYATI, T. M.; AL-SUDANI, F. T.; SALIH, I. K.; DHAHAD, H. A.; SAADY, N. M. C.; ZENDEHBOUDI, S.; FATTAH, I. M. R. The role of catalysts in biodiesel production as green energy applications: A review of developments and prospects. **Chemical Engineering Research and Design,** v. 204, p. 636-653, 2024.

[45] JANKOVIČ, D.; MIHELAČ, M.; TESTEN, Ž.; LIKOZAR, B.; HUŠ, M.; GAZVODA, M. Mechanistically guided development of homogenous nickel catalysis through rapid computational catalyst screening. **Journal of Catalysis,** v. 429, 2024.

[46] KARIMI, S.; SAIDI, M. Converting neem seed-derived oil into biodiesel using zeolite ZSM-5 as an efficient catalyst via electrosynthesis procedure: Optimization of operating variables using response surface methodology (RSM). **Process Safety and Environmental Protection,** v. 183, p. 111-123, 2024.

[47] KIVEVELE, T.; KICHONGE, B. Techno-economic evaluation of transesterification processes for biodiesel production from low quality non-edible feedstocks: Process design and simulation. **Energy,** v. 297, 2024.

[48] KUTLUSOY, T.; DIVANIS, S.; PITTKOWSKI, R.; MARINA, R.; FRANDSEN, A. M.; MINHOVA-MACOUNOVA, K.; NEBEL, R.; ZHAO, D.; MERTENS, S. F. L.; HOSTER, H.; KRTIL, P.; ROSSMEISL, J. Synergistic effect of p-type and n-type dopants in semiconductors for efficient electrocatalytic water splitting. **Chem Sci,** v. 13, n. 46, p. 13879-13892, 2022.

[49] LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews,** v. 43, n. 22, p. 7887-7916, 2014.

[50] LI, A.; CAO, X.; FU, R.; GUO, S.; FEI, Q. Biocatalysis of $CO(_2)$ and $CH(_4)$: Key enzymes and challenges. **Biotechnol Adv,** v. 72, p. 108347, 2024.

[51] LIU, N.; ZHANG, H.; ZHU, J.; LIU, Q.; YU, J.; CHEN, R.; LI, Y.; LI, R.; WANG, J. Photocatalysis uranium (VI) reduction at Cu_2O/WO_3|FTO Z-scheme heterojunction systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 12, n. 2, 2024.

[52] LU, J.; WANG, S.; HAO, Y.; LIN, L.; BAI, F.; CUI, W.; WANG, J.; AN, Q.; TIAN, P.; PANG, J.; LUO, W. Influence of binder selection on the catalytic performance of zeolite-based bifunctional catalysts for biomass catalysis. **Catalysis Communications,** v. 187, 2024.

[53] LUO, M.; ZHANG, H.; ZHAO, J.; LIU, Y.; XIONG, Z.; DU, Y.; LAI, B. Interfacial catalysis of peroxides for water decontamination: A critical review on fundamental origins and selective oxidation. **Chemical Engineering Journal,** v. 488, 2024.

[54] MALEKI, B.; ESMAEILI, H.; VENKATESH, Y. K.; YUSUF, M. A critical review on MOFs and COFs-based heterogeneous catalysts in biodiesel generation: Synthesis methods, structural features, mechanisms, kinetic, economic/environmental evaluation, and their performance. **Process Safety and Environmental Protection,** v. 187, p. 903-925, 2024.

[55] MANSIR, N.; HWA TEO, S.; LOKMAN IBRAHIM, M.; YUN HIN, T.-Y. Synthesis and application of waste egg shell derived CaO supported W-Mo mixed oxide catalysts for FAME production from waste cooking oil: Effect of stoichiometry. **Energy Conversion and Management,** v. 151, p. 216-226, 2017.

[56] MUCIÑO, G. G.; ROMERO, R.; RAMÍREZ, A.; MARTÍNEZ, S. L.; BAEZA-JIMÉNEZ, R.; NATIVIDAD, R. Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst. **Fuel,** v. 138, p. 143-148, 2014.

[57] NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova,** v. 21, p. 69-72, 1998.

[58] NZUZO, Y.; OSEGHALE, C. O.; CHIKE-EKWUGHE, A.; MAUMELA, M.; BINGWA, N. Electronic distribution and dynamics as catalytic descriptors in heterogeneous catalysis: A mini review. **Catalysis Communications,** v. 187, 2024.

[59] OKOLIE, J. A.; IVAN ESCOBAR, J.; UMENWEKE, G.; KHANDAY, W.; OKOYE, P. U. Continuous biodiesel production: A review of advances in catalysis, microfluidic and cavitation reactors. **Fuel,** v. 307, 2022.

[60] OREGE, J. I.; ODERINDE, O.; KIFLE, G. A.; IBIKUNLE, A. A.; RAHEEM, S. A.; EJEROMEDOGHENE, O.; OKEKE, E. S.; OLUKOWI, O. M.; OREGE, O. B.; FAGBOHUN, E. O.; OGUNDIPE, T. O.; AVOR, E. P.; AJAYI, O. O.; DARAMOLA, M. O. Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification. **Energy Conversion and Management,** v. 258, 2022.

[61] PUTLA, S. B.; SUBHA, P.; SWAPNA, B.; SINGH, N.; SUDARSANAM, P. Valorizing biomass waste glycerol to fuel additive at room temperature using a nanostructured WO_3/Nb_2O_5 catalyst. **Catalysis Communications,** v. 186, p. 106827, 2024.

[62] QIU, H.; LIANG, M.; ZHAO, J.; LIANG, Z.; JIANG, S.; SHI, H.; WANG, W.; WEN, H.; SU, C. A-site cation deficient $SrTaFeO_{3-\delta}$ as a bi-functional cathode for both oxygen ion- and proton-conducting solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, 2024.

[63] RAFAELA DE ALMEIDA, A.; CASANOVA MONTEIRO, F.; FREDERICO HAAS LEANDRO MONTEIRO, J.; REGINA LOPES TIBURTIUS, E.; ANDRADE PESSÔA, C. Photocatalytic oxidation of textile dye using sugarcane bagasse-Nb_2O_5 as a catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** v. 432, 2022.

[64] RAMEEL, M. I.; WALI, M.; AL-HUMAIDI, J. Y.; LIAQAT, F.; KHAN, M. A. Enhanced photocatalytic degradation of levofloxacin over heterostructured C_3N_4/Nb_2O_5 system under visible light. **Heliyon,** v. 9, n. 10, p. e20479, 2023.

[65] RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M.; MUNIZ-WYPYCH, A.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química,** v. 9, p. 317-369, 2017.

[66] RANGEL, E. M.; RIEMKE, F. C.; ÜCKER, C. L.; RAUBACH, C. W.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO MACHADO, F. Photodegradation of acid yellow 23 BY Nb_2O_5 supported on eco-friendly glass foams. **Journal of Cleaner Production,** v. 371, 2022.

[67] SANTOS, A. L. D.; DIAS, J. A.; TAVARES, G. T. D. S.; RMENDONÇA, V. O. D.; GIRALDI, T. R. Niobium pentoxide as an adsorbent for methylene blue removal: Synthesis, characterization and thermal stability. **Materials Chemistry and Physics,** v. 301, 2023.

[68] SANTOS, H. C. L. D.; GONÇALVES, M. A.; DA SILVA LIMA, V.; DA CAS VIEGAS, A.; FILHO, G. N. D. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. D. $NaAlO_2/CuFe_2O_4$ as a novel basic magnetic heterogeneous catalyst for effective biodiesel production: Synthesis, characterization and optimization via RSM-FCCD modeling approach. **Process Safety and Environmental Protection**, 2024.

[69] SANTOS, M. X.; DA SILVA, J. G. F. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel Utilization of residual frying oil in biodiesel production. **REMEA-Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental,** v. 33, n. 1, p. 299-306, 2016.

[70] SHI, H.; LIU, Y.; BAI, Y.; LV, H.; ZHOU, W.; LIU, Y.; YU, D.-G. Progress in defect engineering strategies to enhance piezoelectric catalysis for efficient water treatment and energy regeneration. **Separation and Purification Technology,** v. 330, 2024.

[71] SILVA; FARIAS, A.; COSTA, A. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. **Cerâmica,** v. 65, n. 373, p. 13-27, 2019.

[72] SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; COSTA, A. C. F. D. M. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. **Cerâmica,** v. 65, n. 373, p. 13-27, 2019.

[73] SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; DA COSTA AGRA DE MELO, J. B.; RODRIGUES, A. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; DE MELO COSTA, A. C. F. Synthesis of MoO_3 by pilot-scale combustion reaction and evaluation in biodiesel production from residual oil. **International Journal of Energy Research**, 2022.

[74] SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; MENEGHETTI, S. M. P.; ANTONIO DOS SANTOS FILHO, E.; FIGUEIREDO DE MELO COSTA, A. C. Optimization of biodiesel production via transesterification of soybean oil using α-MoO_3 catalyst obtained by the combustion method. **Arabian Journal of Chemistry,** v. 15, n. 8, p. 104012, 2022.

[75] SILVA, A. L.; PEREIRA, H. D.; SALES, H. B.; DIONÍZIO, J. K.; ALVES, M. C.; GUEDES, D. G.; LUNA, C. B.; COSTA, A. C. **Optimization of Biodiesel Production Process Using MoO_3 Catalysts and Residual Oil: A Comprehensive Experimental 2^3 Study**. Molecules. 29 2024.

[76] SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. **Cerâmica,** v. 63, p. 402-412, 2017.

[77] SONG, J.; REN, W.; WANG, W.; WU, J.; CHANG, Q.; XUE, C.; YANG, J.; HU, S. High-concentration hydrogen peroxide production by solar interfacial catalysis. **Materials Today Energy**, 2024.

[78] SRIKUMAR, K.; TAN, Y. H.; KANSEDO, J.; TAN, I. S.; MUBARAK, N. M.; IBRAHIM, M. L.; YEK, P. N. Y.; FOO, H. C. Y.; KARRI, R. R.; KHALID, M. A review on the environmental life cycle assessment of biodiesel production: Selection of catalyst and oil feedstock. **Biomass and Bioenergy,** v. 185, 2024.

[79] STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 7, n. 1, p. 102866, 2019.

[80] TANG, X.; LIU, Y.; LI, L.; SONG, Y.; DAI, Y.; YANG, Y.; YUAN, G.; WANG, Y. Ferro-catalysis bioelectronics: Progress and prospects. **Nano Energy,** v. 120, 2024.

[81] THANH TUNG, M. H.; THU PHUONG, T. T.; PHUONG LE CHI, N. T.; THE, D. M.; QUOC, N. T.; KHAN, D. T.; PHAM, T.-D.; KHOA, N. V.; THU HIEN, T. T.; DIEU CAM, N. T. Novel amoxicillin degradation via photocatalysis of WO_3/AgI heterojunction decorated on rGO. **Ceramics International,** v. 49, n. 7, p. 10881-10888, 2023.

[82] ÜCKER, C. L.; GOETZKE, V.; ALMEIDA, S. R.; MOREIRA, E. C.; FERRER, M. M.; JARDIM, P. L. G.; MOREIRA, M. L.; RAUBACH, C. W.; CAVA, S. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb_2O_5 synthesized with different niobium precursors: Factorial design of experiments. **Ceramics International,** v. 47, n. 14, p. 20570-20578, 2021.

[83] UMBARKAR, S. B.; KOTBAGI, T. V.; BIRADAR, A. V.; PASRICHA, R.; CHANALE, J.; DONGARE, M. K.; MAMEDE, A.-S.; LANCELOT, C.; PAYEN, E. Acetalization of glycerol using mesoporous MoO_3/SiO_2 solid acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 310, n. 1-2, p. 150-158, 2009.

[84] VANCE, B. C.; YULIU, Z.; NAJMI, S.; SELVAM, E.; GRANITE, J. E.; YU, K.; IERAPETRITOU, M. G.; VLACHOS, D. G. Unlocking naphtha from polyolefins using Ni-based hydrocracking catalysts. **Chemical Engineering Journal,** v. 487, 2024.

[85] WANG, J.; LI, P.; LIU, C.; LIU, J.; LI, G.; LI, L. Recent advances in photothermal catalysis: Coupling hydrogen evolution and organic conversion. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 67, p. 658-680, 2024.

[86] WANG, Q.; SHAMZHY, M.; HEUSON, E.; TRENTESAUX, M.; MARINOVA, M.; ADDAD, A.; SU, F.; ORDOMSKY, V. V. Isomerization of dihydroxybenzenes over metal-zeolite catalysts through the carbonaceous deposits. **Chemical Engineering Journal,** v. 491, 2024.

[87] WANG, S.; MENG, X.; ZHONG, Y.; LIU, K.; LIU, N.; SHI, L. A novel method for synthesis of nonylated diphenylamine by alkylation of diphenylamine with nonene over Fe-promoted SO_4^{2-}/ZrO_2 catalysts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2024.

[88] WEN, X.; YANG, X.; GE, Z.; MA, H.; WANG, R.; TIAN, F.; TENG, P.; GAO, S.; LI, K.; ZHANG, B.; SIVANATHAN, S. Self-powered optical fiber biosensor integrated with enzymes for non-invasive glucose sensing. **Biosens Bioelectron,** v. 253, p. 116191, 2024.

[89] XIAO, Y.; FENG, K.; DAWSON, G.; TOLSTOY, V. P.; AN, X.; LI, C.; HE, L. A feasible interlayer strategy for simultaneous light and heat management in photothermal catalysis. **iScience,** v. 27, n. 6, 2024.

[90] YANG, L.; YANG, T.; LIU, C.; ZHANG, B.; LI, C.; ZHANG, Y.; DENG, W.; WANG, X. Hydrogenolysis of wheat straw for bio-oil production over a novel Ni-Fe microemulsion catalyst. **Chemical Engineering Science,** v. 293, 2024.

[91] YU, X.; ZHAO, C.; CHEN, Z.; YANG, L.; ZHU, B.; FAN, S.; ZHANG, J.; CHEN, C. Advances in photothermal catalysis for air pollutants. **Chemical Engineering Journal,** v. 486, 2024.

[92] ZAHED, M. A.; REVAYATI, M.; SHAHCHERAGHI, N.; MAGHSOUDI, F.; TABARI, Y. Modeling and optimization of biodiesel synthesis using TiO_2–ZnO nanocatalyst and characteristics of biodiesel made from waste sunflower oil. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry,** v. 4, 2021.

[93] ZAKHAROVA, G. S.; TÄSCHNER, C.; VOLKOV, V. L.; HELLMANN, I.; KLINGELER, R.; LEONHARDT, A.; BÜCHNER, B. $MoO_{3-\delta}$ nanorods: Synthesis, characterization and magnetic properties. **Solid State Sciences,** v. 9, n. 11, p. 1028-1032, 2007.

[94] ZENG, M.; WU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; FU, X.; DAI, W. Silver nanoparticle-enhanced photocatalytic CO_2 reduction over Ag/Nb_2O_5 under UV–vis light irradiation. **Applied Catalysis A: General,** v. 666, 2023.

[95] ZHANG, J.; MA, X. Pore size-dependent confinement: High selectivity promoted by pore-confined Au single-atom catalysts in direct arylation. **Applied Catalysis A: General,** v. 675, 2024.

[96] ZHANG, Z.-Y.; HUANG, Z.-X.; YU, X.-Y.; CHEN, L.; OU, H.-H.; TANG, Z.-Y.; LI, T.; XU, B.-Y.; HE, Y.-L.; XIE, T. Photo-thermal coupled single-atom catalysis boosting dry reforming of methane beyond thermodynamic limits over high equivalent flow. **Nano Energy,** v. 123, 2024.

[97] ZHOU, T.; UTECHT-JARZYŃSKA, G.; SZOSTAK, M. Ring-expanded N-heterocyclic carbene (reNHC) complexes: Applications in transition metal catalysis. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 512, 2024.

Capítulo 2

Síntese de catalisadores do tipo MCM-41 impregnados com molibdênio e avaliação na esterificação de óleo de soja

Adalício Uzêda Antunes Júnior
Adriano Sant'Ana Silva
Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira

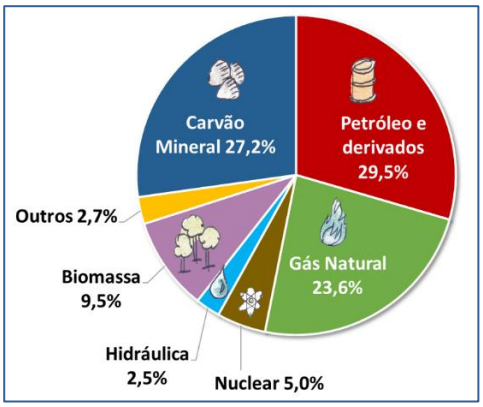
Resumo: O biodiesel, atualmente, tem sido destaque no mercado mundial de combustíveis por ser proveniente de material renovável e ser menos poluente quando comparado aos combustíveis derivados do petróleo. A obtenção do biodiesel através da rota heterogênea é vantajosa pela possibilidade de reuso do catalisador, redução de efluentes e custos com etapas de lavagem. Esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de sintetizar catalisadores do tipo MCM-41 impregnados com molibdênio e avaliar o desempenho destes na reação de esterificação do óleo de soja. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de dispersão física e em seguida foram caracterizados por DRX, EDX, FTIR e análise textural. Por meio de um planejamento experimental avaliou-se a influência da temperatura, tempo, razão óleo:álcool e percentual de catalisador na conversão de ácidos graxos livres em ésteres etílicos. Os resultados sugerem que a fase hexagonal característica do suporte foi obtida e que no teste catalítico o melhor desempenho foi conferido ao 3%MoO_3-Al-MCM-41 com conversão de 79,6%. Além disso, a temperatura foi a variável de maior influência na esterificação do óleo de soja na rota etílica. Para conversões de 90% de ácidos graxos em ésteres a concentração do catalisador deve ser próxima de 3% e razão molar óleo:álcool de 1:14 para tempo reacional de 3,5 h e temperatura de 180 °C.

Palavras-chave: Biodiesel, Catálise Heterogênea, Peneiras Moleculares.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o aquecimento global no início do século XXI incentiva as discussões sobre novas fontes de energia, que podem ser classificadas, de maneira geral, em fóssil, renovável e físsil (Demirbas, 2005), e dentro desta classificação, a primeira citada é a mais utilizada e difundida mundialmente. As principais fontes de energia fóssil utilizadas no mundo são o petróleo e seus derivados, carvão mineral, gás natural, dentre outras, conforme pode ser verificado na Figura 1.

Figura 1. Matriz energética mundial 2021.

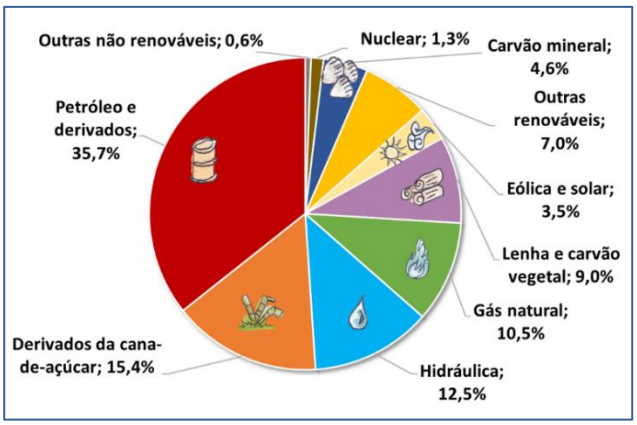


Fonte: (EPE, 2024).

Observa-se através da Figura 1, que a nível mundial, o petróleo e seus derivados corresponderam a 29,5% da matriz energética mundial, enquanto que o carvão mineral, tinha uma participação de 27,2%, seguido do gás natural com 23,6%. Esse perfil é bem diferente quando comparado ao Brasil.

Em nosso país, o petróleo também apresenta a maior participação, 35,7% das fontes de energia utilizadas. No entanto, nossa matriz energética possui mais fontes de energia renováveis em relação a matriz energética mundial. Conforme se observa na Figura 2, o perfil nacional é composto de fontes de energia renováveis, tais como: derivados da cana-de-açúcar, hidráulica, eólica e solar, dentre outras.

Figura 2. Matriz energética brasileira 2022.



Fonte: (EPE, 2024).

As crises de petróleo incentivaram o desenvolvimento e obtenção de novas alternativas energéticas que venham substituir as oriundas do petróleo. Assim, a transformação de óleos e gorduras em derivados, com propriedades físico-químicas mais próximas as dos combustíveis fósseis, visando à substituição total ou parcial destes, tornou-se foco atual de diversos estudos. De fato, o desabastecimento de petróleo no mercado mundial, durante a Segunda Guerra Mundial, fez com que pesquisadores de diversos países procurassem por alternativas, surgindo, na Bélgica, a ideia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível conhecido hoje como biodiesel (Suarez e Meneghetti, 2007).

As energias provenientes de fontes renováveis são hoje uma alternativa promissora frente as energias oriundas de fontes fósseis, por permitirem um fornecimento de energia sustentável, um menor impacto ambiental (menor quantidade de enxofre e nitrogênio) e uma redução na dependência de combustíveis fósseis (Peterson *et al.*, 1991).

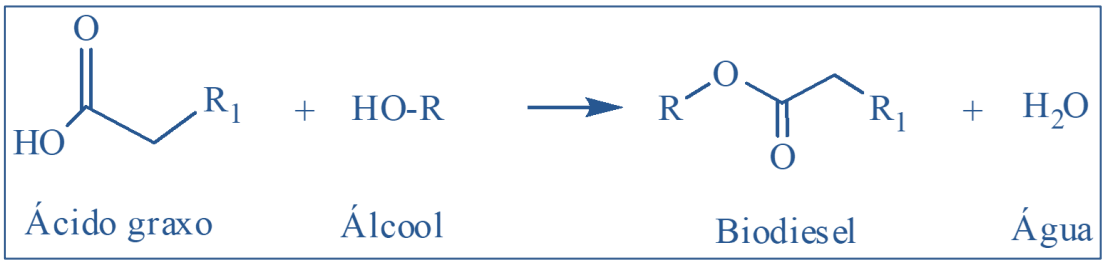
As principais vantagens do biodiesel como combustível é o fato de ser biodegradável e não tóxico, assegurando o manuseio e transporte seguros; possuir boa lubricidade e poder de aumentar a vida útil do motor; não conter sulfetos ou compostos sulfurados, contribuindo para a redução dos níveis de emissão de gases pelo motor; não conter aromáticos, reduzindo a emissão de particulados e problemas associados ao manuseio; poder ser produzido utilizando recursos locais, reduzindo a dependência em termos de importação de combustíveis e contribuindo para geração de empregos no setor primário (Rodrigues, 2006). Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre (Holanda, 2004).

Como desvantagens podem-se citar o congelamento do biodiesel e suas respectivas misturas quando submetidos a climas frios, reduzida densidade de energia e problema de degradação quando armazenado por longos períodos (Balat e Balat, 2008).

A obtenção do biodiesel pode ser categorizada, de acordo com o tipo de catalisador, nas rotas reacionais homogênea, heterogênea e não catalítica. Além disso, do ponto de vista reacional, podem ser empregadas as reações de hidroesterificação, transesterificação e esterificação (Silva, 2011). A reação de esterificação se apresenta como uma reação promissora, em virtude de seu simples processo reacional.

O processo de obtenção do biodiesel por esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um álcool para formar ésteres e são catalisadas por ácidos de Lewis (Solomons e Fryhle, 2002). Sólidos catalíticos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. O mecanismo geralmente associado à ação de ácidos de Brönsted e Lewis é preferencial em reações de esterificação e de bases de Lewis em reações de transesterificação (Cordeiro *et al.*, 2011). A reação geral de esterificação pode ser observada na Figura 3.

Figura 3. Reação de esterificação.



Fonte: (Silva, 2011).

As principais vantagens da esterificação, segundo Aranda e Antunes (2004) são: a possibilidade de produção desse combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado e a formação apenas de água como subproduto.

No que se refere ao álcool utilizado para obtenção de biodiesel, é preferível, álcoois de cadeia curta por facilitar a conversão das moléculas de ácidos graxos em ésteres, sendo utilizado basicamente etanol e metanol. Conforme Demirbas (2008) quanto maior a cadeia molecular do álcool utilizado nas reações de esterificação e transesterificação menor conversão em biodiesel. Quando a cadeia molecular aumenta a quebra da molécula do triacilglicerídeo, em éster e glicerol, é menos eficiente.

O metanol é o álcool mais utilizado na obtenção do biodiesel, em virtude de seu baixo custo e facilidade de obtenção, entretanto, buscar a viabilização do etanol na cadeia produtiva do biodiesel, fundamenta-se no fato do Brasil ser um dos maiores produtores mundiais deste álcool, na baixa toxidade do álcool etílico frente ao metanol, menor risco de incêndios e produção de biodiesel com maior índice de cetano e lubricidade, quando comparado ao metanol. Contudo, o etanol encontra alguns problemas no processo produtivo, pois segundo Meher *et al.* (2006) os ésteres etílicos apresentam maior dificuldade de formação quando comparados com os ésteres metílicos e o biodiesel produzido do etanol possui a viscosidade cinemática maior que o biodiesel produzido de metanol.

Quanto ao uso de catalisadores, tem-se que o emprego de catalisadores ácidos, alternativamente aos alcalinos, torna-se uma opção mais viável para a reação de esterificação de óleos com grande teor de ácidos graxos, sendo que, normalmente, ácidos minerais como ácido sulfúrico, clorídrico, fosfórico ou ácidos orgânicos, como ácido sulfônico, são os mais empregados. Entretanto, da aplicação destes ácidos, é exigido que após a reação seja realizada uma neutralização do meio, resultando assim numa grande formação de sais contaminantes. Além disso, o emprego destes ácidos pode comprometer a integridade dos equipamentos utilizados no processo.

Em vista de solucionar estes problemas envolvidos com os catalisadores homogêneos, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, de elevada seletividade e atividade catalítica, tem sido enfoque em diversos estudos. É preferível o uso destes catalisadores por não formar emulsões durante a lavagem do biodiesel, facilitando a separação da fase biodiesel, glicerol e catalisador. Possibilitam também, a redução de custos com energia e água, baixa geração de efluentes, reuso dos catalisadores e inserção de fontes lipídicas residuais (óleo de fritura, gordura animal, etc.) (Di Serio *et al.*, 2006).

Pesquisas demonstram um grande interesse no uso de peneiras moleculares para processamento de ácidos graxos, visando à produção de biocombustíveis (Twaiq *et al.*, 2003; Carmo JR *et al.*, 2009; Georgogianni *et al.*, 2009). Dentre estas peneiras moleculares,

destaca-se a MCM-41 que por ser um material inativo cataliticamente ou apresentar sítios ácidos muito fracos, exige a introdução de uma fase ativa, para que venha apresentar propriedades ácidas ou básicas (Lewis ou Brönsted) (Zhao *et al.*, 1996). A incorporação de heteroátomos dentro das paredes da MCM-41 tem sido reportada por alterar tanto a ordem estrutural quanto a estabilidade hidrotérmica, principalmente o alumínio, o qual proporciona uma melhor atividade catalítica. Quando ocorre a substituição é gerada uma densidade de carga negativa em torno do Al, fazendo-se necessário um cátion de compensação extra estrutural. Quando um próton é usado como contraíon surge a acidez de Brönsted (Pereira, 2010).

Com isso, o presente estudo teve por objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores do tipo MCM-41 impregnados com molibdênio e avaliar o desempenho destes na reação de esterificação do óleo de soja.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os processos químicos consistem na transformação de matérias-primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que pode ser obtido com uso de catalisador (Vieira, 2011). A catálise é a chave para as transformações químicas. A maioria das sínteses industriais e quase todas as reações biológicas requerem catalisadores. Estima-se que cerca de 90 % dos produtos químicos sejam obtidos mediante processos que requerem o uso de um catalisador em, pelo menos, uma das etapas de sua produção (Armor, 2011). Desta forma, a catálise ganha espaço ainda mais importante e constitui uma das principais fontes de melhorias dos processos químicos industriais (Fechete *et al.*, 2012).

Para que um sólido ácido possa ser empregado como catalisador, é necessário que ele apresente estabilidade nas condições operacionais, elevada área superficial específica e elevada atividade e seletividade (Schmal, 2011). Dessa forma, são encontrados, na literatura, trabalhos abordando diversos sólidos ácidos aplicados como catalisadores nas mais diferentes reações orgânicas, tais como isomerização (Tang *et al.*, 2024), acilação (Ali *et al.*, 2025), craqueamento (Zhao *et al.*, 2024) e esterificação (Colaço *et al.*, 2024).

Neste contexto, o uso de peneiras moleculares tem recebido atenção por parte de pesquisadores, para uso em reações de obtenção de biocombustíveis, pois são materiais adequados como suporte por possuir um arranjo hexagonal com área de superfície específica aprimorada, boa estabilidade mecânica e térmica e tamanho de poro variável (Mathimani *et al*, 2023).

2.1. PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS MCM-41

A definição de peneiras moleculares pode ser descrita como sólidos porosos que apresentam elevada capacidade de adsorção e troca iônica, capazes de distinguir moléculas por suas dimensões e geometrias (Fasolo, 2006). Materiais porosos, conforme definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), podem ser reunidos em três classes, segundo o tamanho do diâmetro dos poros, em microporosos, mesoporosos e macroporosos (IUPAC, 1972).

O sistema microporoso dessas peneiras impõe limitações para aplicação em processos que envolvem moléculas volumosas (Grecco *et al.*, 2013). Materiais mesoporosos e macroporosos são selecionados para os processos catalíticos que

envolvem moléculas de grandes dimensões e que permitem a difusão do líquido para os centros ativos no interior de canais regulares internos (Su e Guo, 2014). Ainda como característica bastante vantajosa relacionada às peneiras moleculares mesoporosas é o fato delas poderem servir como suportes e/ou catalisadores para aplicações catalíticas (Yang *et al.*, 2014).

Pesquisas demonstram um grande interesse no uso de peneiras moleculares visando à produção de biocombustíveis e dentre estes, a MCM-41 é promissora (Almalki *et al.*, 2024; Mathimani *et al.*, 2023; Samart *et al.*, 2019).

As peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 são caracterizadas por possuírem poros ordenados e uniformes com diâmetro de poro variável de 2 a 10 nm; elevada área superficial com valores superiores a 800 $m^2.g^{-1}$; grande capacidade de adsorção; acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros, entre outros (Braga, 2011).

2.2. CATALISADORES SUPORTADOS EM MCM-41

A MCM-41 é um material inativo cataliticamente ou pode apresentar sítios ácidos muito fracos, o que exige a introdução de uma fase ativa, para que venha apresentar propriedades ácidas ou básicas (Lewis ou Brönsted) (Zhao *et al.*, 1996). Peneiras moleculares, como a MCM-41, constituídas de estrutura puramente de silício, que são quimicamente inertes (carga elétrica nula) e assim ocasionam baixa força ácida (Yang *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2014).

A incorporação de heteroátomos na estrutura do material mesoporoso gera sítios ácidos para aplicações catalíticas. A substituição de átomos de silício por heteroátomos aumenta os sítios ácidos de Brönsted, capacidade de troca de cátions e melhora o desempenho catalítico (Qin *et al.*, 2015). Dentre os heteroátomos a serem incorporados destacam-se alumínio (Al), gálio (Ga), titânio (Ti), ferro (Fe), vanádio (V), tungstênio (W), molibdênio (Mo) e cromo (Cr) (Lin *et al.*, 2014).

A inserção de alumínio na estrutura da MCM-41 eleva as propriedades morfológicas do catalisador para adsorção de moléculas apolares, além da dessorção de moléculas polares (Vardast *et al.*, 2019). Além disso, a inserção de alumínio na rede MCM-41 gera sítios ácidos de Lewis e Brönsted. O catalisador AlMCM-41, com sua natureza mesoporosa, facilita transferência de massa para reagentes moleculares como éster de ácido graxo (Zhao *et al.*, 2017).

O método mais utilizado de incorporação do alumínio ocorre durante a síntese do suporte mesoporoso quando há o posicionamento do componente orgânico na superfície interna dos mesoporos (Rodrigues, 2010). Durante a síntese da estrutura são introduzidas espécies na forma de sal de alumínio que causam modificações na estrutura pela substituição de átomos de silício da cadeia por átomos de alumínio (Corma, 1997). A nova estrutura formada resulta na quebra de ligações Si-O-Si em Si-O-Al, representando assim uma forma mais estável (Rodrigues, 2010).

A incorporação de alumínio na estrutura da MCM-41 melhora a estabilidade hidrotérmica do material através da deposição do alumínio na superfície das paredes dos poros da peneira molecular (Xiong *et al.*, 2014).

Em muitos processos catalíticos são utilizados metais do grupo VIII, especialmente metais nobres. Esses metais estão limitados a dois fatores: quantidade e recursos, pelo

qual são substituídos por interesses econômicos e estratégicos. Catalisadores substitutos atrativos podem ser baseados em molibdênio, um elemento de baixo custo e altamente distribuído. Peneiras moleculares que contem íons de metais de transição na sua estrutura exibem propriedades destacáveis quando usadas como catalisadores para uma grande variedade de reações de oxidação. Os óxidos metálicos possuem átomos com densidade de carga positiva, que se comportam como ácidos de Lewis, e átomos de oxigênio com densidade de carga negativa, que se comportam como uma de Brönsted (Vesga, 2013).

Segundo Silva (2011) o trióxido de molibdênio (MoO_3) e o óxido de níquel (NiO) são óxidos de metais de transição, que podem apresentar tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brönsted, e em virtude desta característica química, a aplicação destes óxidos como fases ativas na obtenção de biodiesel apresenta-se como uma opção viável. Estes óxidos são amplamente empregados na indústria química em vários tipos de reações, tais como hidrodessulfurização (Alwan *et al.*, 2024), hidrogenação (Alharthi *et al.*, 2022) e hidrocraqueamento (Peng *et al.*, 2020).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE DO SUPORTE MCM-41 E AL-MCM-41

Os reagentes utilizados na síntese da MCM-41 foram o hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) (97%, Merck), tetraetil ortosilicato (TEOS) (98%, Merck), amônia em solução (25%, Merck) e água deionizada.

O suporte mesoporoso MCM-41 foi sintetizado de acordo com metodologia descrita por Gaydhankar *et al.* (2007). O processo consistiu na dissolução, sob agitação constante, de CTMABr (direcionador) em água deionizada e posteriormente adicionou-se a solução de amônia à mistura sob agitação por 10 minutos. Finalizado o processo foi acrescentado o TEOS. O gel de síntese foi mantido sob agitação constante por 4 horas a temperatura ambiente. A composição molar do gel de síntese foi SiO_2:0,12CTABr:2,50 NH_4OH:150H_2O. Após a síntese, o gel foi filtrado sob vácuo e o material obtido foi lavado com água deionizada (cerca de 500 mL). O filtrado obtido foi encaminhado para secagem em estufa, sem circulação de ar, a 70°C por 24 h e após seco foi realizada a etapa de calcinação, para a retirada do direcionador, em forno tipo mufla a 540°C, seguindo a sequência de aquecimento de 100°C/1 h; 200°C/1 h; 350°C/1 h e 540°C/6 h, a taxa de aquecimento de 10°C/min. A calcinação consistiu na adaptação do método de Gaydhankar *et al.* (2007) por meio de testes experimentais executados por Silva (2011) visando a redução do tempo de calcinação.

Para a síntese da Al-MCM-41 utilizou-se como reagentes o hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) (97%, Merck), tetraetilo ortosilicato (TEOS) (98%, Merck), amônia em solução (25%, Merck), aluminato de sódio ($NaAlO_2$) (Merck, Al_2O_3 - 56%) e água deionizada. O material mesoporoso Al-MCM-41 foi sintetizado de acordo com metodologia descrita por Zhai *et al.* (2006). O processo consistiu na dissolução, sob agitação constante, de CTMABr em água deionizada, seguida da dissolução de $NaAlO_2$, cada um por um período de 10 minutos. Finalizando a dissolução destes sólidos, foi adicionado ao meio reacional o TEOS por mais 10 min. Após a adição do TEOS, o pH do meio foi corrigido para 10 com adição de amônia em solução, em seguida a mistura permaneceu sob agitação por 5 horas.

Ao término da agitação o gel foi acondicionado em autoclaves as quais, posteriormente, foram mantidas em estufa a 140°C por 72 h para finalização da síntese. A composição molar do gel de síntese foi SiO_2:0,02$NaAlO_2$:0,25CTABr:4NH_4OH:200H_2O.

Finalizada a síntese, o gel foi filtrado sob vácuo e o material obtido lavado com cerca de 500 mL de água deionizada. O filtrado obtido foi seco em estufa, sem circulação de ar, a 70°C por 24 h. A calcinação da Al-MCM-41 seguiu mesma sequência de aquecimento da calcinação da MCM-41.

Visando obter a forma protônica da Al-MCM-41, utilizou-se o procedimento de troca iônica com material calcinado sob a forma sódica. Para isso, utilizou-se como precursor amoniacal a solução de cloreto de amônio (NH_4Cl) a 1 $mol.L^{-1}$ numa razão de 100:1 ($cm^3.g^{-1}$) em relação ao catalisador, na temperatura de 60°C por 3 h. Posteriormente, a Al-MCM-41 ativada foi calcinada em forno mufla seguindo sequência de aquecimento de 100°C/0,5 h; 200°C/0,5 h; 300°C/0,5 h; 400°C/0,5 h e 540°C/4 h.

3.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES (IMPREGNAÇÃO)

O preparo dos catalisadores foi realizado pelo método de dispersão física. O suporte, previamente seco em estufa a 120°C por 12 h e peneirado em malha 200 (abertura 0,075 mm), foi misturado com o trióxido de molibdênio, também seco em estufa a mesma temperatura, com o auxílio de um almofariz e pistilo, por 30 min.

Após o preparo de dispersão e impregnação, os catalisadores foram calcinados em forno mufla seguindo a mesma sequência de aquecimento da calcinação da Al-MCM-41 ativada.

Utilizou-se a concentração de 3% em relação mássica de trióxido de molibdênio aos suportes MCM-41 e Al-MCM-41 e denominados de 3%MoO_3-MCM-41 e 3%MoO_3-Al-MCM-41, respectivamente.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E DOS CATALISADORES

O suporte MCM-41 e os catalisadores, ativados e impregnados, foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e análise textural (área superficial, diâmetro de poro e volume poroso).

A DRX das amostras sintetizadas foi realizada em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600, com fonte de radiação CuKα e varredura 2θ de 1,5 a 10º.

A análise textural das amostras foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. Previamente a esta análise, as amostras foram tratadas termicamente com o objetivo de se eliminar umidade e gases adsorvidos. O tratamento consistiu em submeter as amostras a 300°C, sob vácuo, por 6 h.

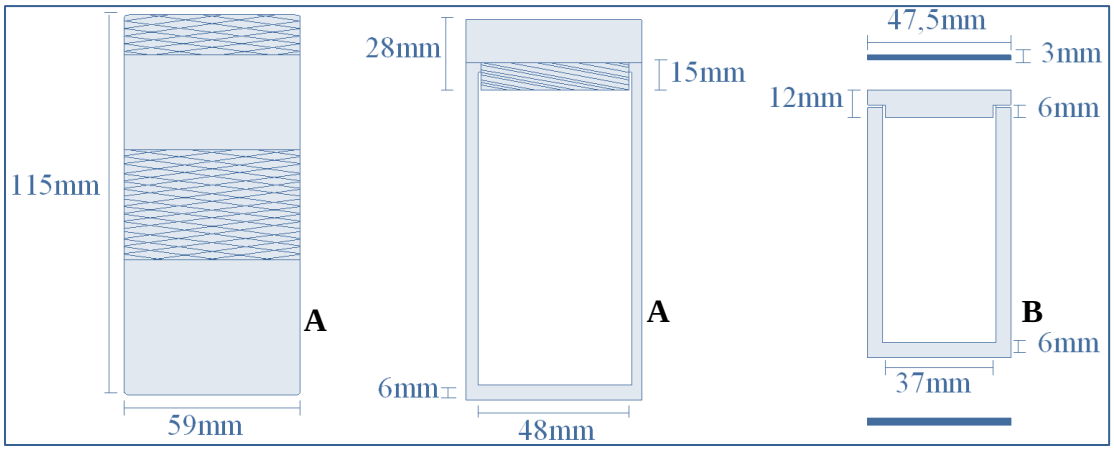
A área superficial foi determinada pelo método de BET, o qual se baseia nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30 (Brunnauer *et al.*, 1938). Determinou-se o diâmetro de poro pelo método de BJH (Barrett *et al.*, 1953) e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P_0 igual a 0,95.

Os espectros de FTIR foram obtidos em comprimentos de onda de 600-4000 cm^{-1} e com resolução de 2 cm^{-1}. O equipamento utilizado foi espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

3.4. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A reação de esterificação foi conduzida de acordo com metodologia descrita por Chung e Park (2009). O método faz uso de uma mistura de ácido oléico e óleo de soja, de modo que esta simulou um óleo vegetal com índice de acidez de 15 mg $KOH.g^{-1}$. As reações foram conduzidas pela rota etílica em autoclaves de politetrafluoretileno encamisadas por um sistema de aço inox (Figura 4). O sistema reacional se caracteriza ainda por ser de pressão autógena e sem agitação. O aquecimento dos reatores foi realizado em estufa, sem circulação de ar.

Figura 4. Esquema do reator utilizado nas reações de esterificação. Parte de aço inox (A) e parte de politetrafluoretileno (B).



Fonte: Silva (2011).

Os testes catalíticos foram realizados à temperatura de 160°C, razão molar óleo:álcool 1:10, com 2% de catalisador (em relação a massa do óleo) por 2 h. Calculou-se o percentual de conversão de acordo com a Equação 1 (Marchetti e Errazu, 2008).

$$C\ (\%) = \left[\frac{IA_i - IA_f}{IA_i}\right] x100 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Em que:

IAi - índice de acidez inicial.

IAf - índice de acidez final.

C - percentual de conversão.

O índice de acidez foi determinado de acordo com os "Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos", adotado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil, 2005).

3.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Após verificar a eficiência dos catalisadores na reação de esterificação, fez-se a seleção daquele que conferiu melhor desempenho e utilizou-se um planejamento experimental 2^4 com delineamento composto central rotacional com quatro variáveis de entrada: temperatura, razão molar óleo:álcool, tempo e percentual de catalisador. Utilizou-se 3 pontos centrais e no total foram realizados 19 experimentos.

Os valores reais e codificados das variáveis de entrada encontram-se apresentados na Tabela 1 e a matriz do planejamento experimental está apresentada na Tabela 2.

Tabela 1. Níveis codificados e reais das variáveis de entrada para a reação de esterificação do óleo de soja.

Variáveis de entrada	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	100	140	180
Razão molar óleo:álcool	1:6	1:10	1:14
Catalisador (%)	1	2	3
Tempo (h)	1,5	2,5	3,5

Tabela 2. Matriz do planejamento experimental.

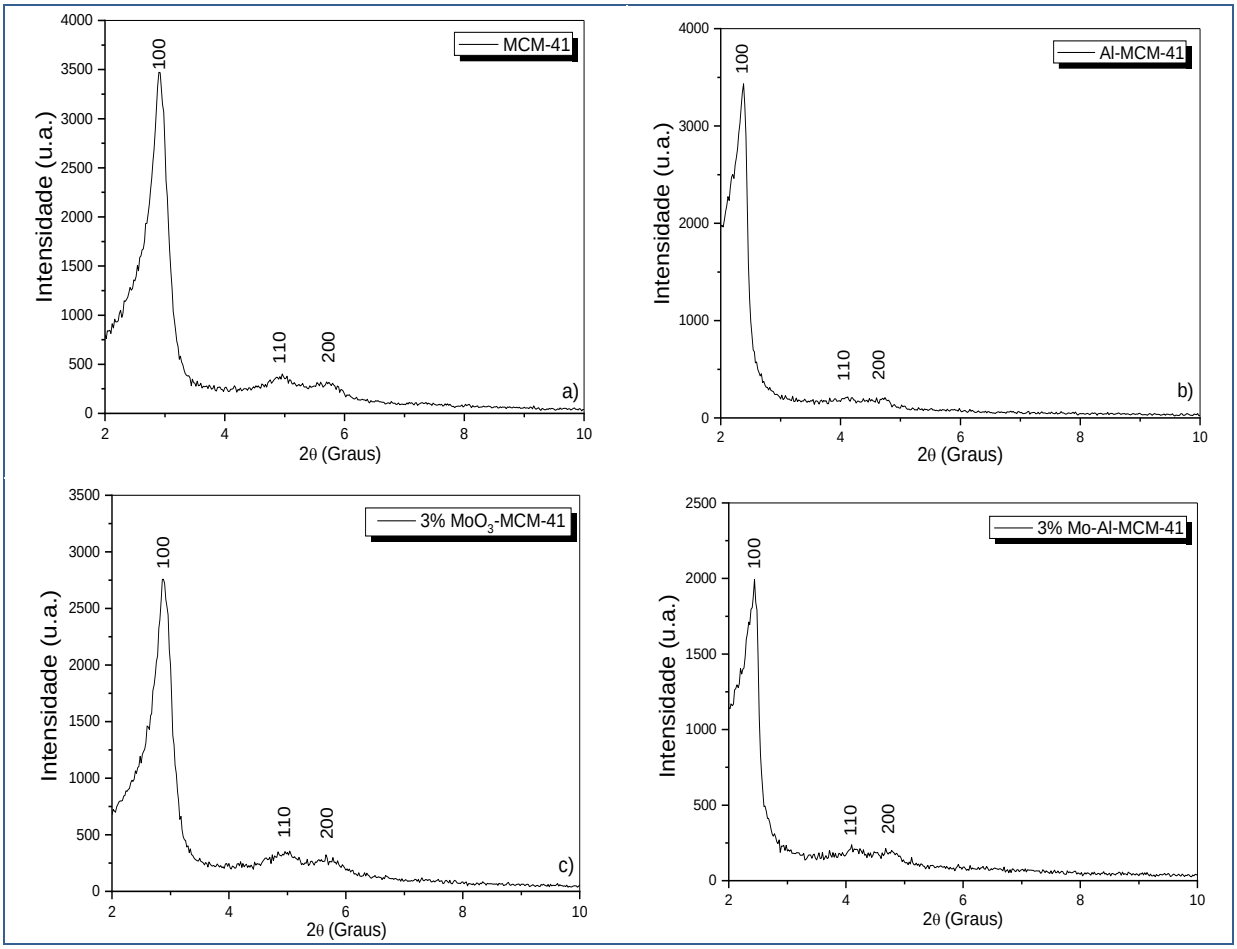
Número do experimento	Variáveis de entrada			
	Temperatura (°C)	Razão molar óleo:álcool	Catalisador (%)	Tempo (h)
1	100	1:6	1	1,5
2	100	1:6	3	1,5
3	180	1:6	1	3,5
4	180	1:6	3	3,5
5	100	1:6	1	3,5
6	100	1:6	3	3,5
7	180	1:6	1	1,5
8	180	1:6	3	1,5
9	140	1:10	2	2,5
10	140	1:10	2	2,5
11	140	1:10	2	2,5
12	100	1:14	1	1,5
13	100	1:14	3	1,5
14	180	1:14	1	3,5
15	180	1:14	3	3,5
16	100	1:14	1	3,5
17	100	1:14	3	3,5
18	180	1:14	1	1,5
19	180	1:14	3	1,5

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X dos materiais mesoporosos sintetizados estão apresentados na Figura 5. Esta técnica permite verificar se a estrutura hexagonal mesoporosa da MCM-41 foi formada após a síntese e calcinação dos materiais.

Figura 5. Difratograma de raios-X dos suportes e catalisadores: (A) MCM-41, (B) Al-MCM-41 calcinado, (C) 3%MoO_3-MCM-41 e (D) MoO_3-Al-MCM-41.



Segundo Beck *et al.* (1992), o difratograma padrão da MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão dos planos (100), (110), (200), (210) e (300). A presença de um único pico de reflexão do plano (100) já evidencia a formação da estrutura mesoporosa, porém de forma desordenada.

No difratograma de raios-X da MCM-41 apresentado na Figura 5A, observa-se a formação de três picos característicos, indicando assim a formação da estrutura hexagonal característica da peneira molecular do tipo MCM-41. Além disso, a caracterização realizada encontra-se em conformidade com os resultados obtidos por Gaydhankar *et al.* (2007) e Silva (2011), os quais verificaram a presença dos três picos de reflexão no difratograma da MCM-41 sintetizada a temperatura ambiente e com mesma composição molar.

Assim como observado em estudos de Castro (2009) e verificado na Figura 5B, houve uma diminuição na intensidade dos picos dos planos (110) e (200), característico dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41, com a adição de alumínio na estrutura, indicando uma redução na organização da estrutura hexagonal do material, apresentando um arranjo de canais irregular. Esta redução da intensidade após a adição de alumínio à peneira MCM-41 foi verificada também em estudos de Schwanke (2010).

A partir da análise dos resultados apresentados na Figura 5C e 5D, para o material incorporado, verifica-se que não comprometeu severamente a estrutura no suporte

mesoporoso, mesmo após o tratamento térmico de calcinação. Resultados semelhantes foram observados nos estudos de Silva (2011). No entanto, este autor relatou que quando o molibdênio foi adicionado nos materiais mesoporosos, ocorreu uma diminuição da cristalinidade comparada aos respectivos suportes.

4.2. ADSORÇÃO FÍSICA DE N_2 POR BET

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de área superficial e volume poroso dos suportes e catalisadores sintetizados.

Tabela 3. Resultados de área superficial e volume poroso.

Amostra	Área superficial ($m^2.g^{-1}$)	Volume poroso ($cm^3.g^{-1}$)
MCM-41	1051	0,557
3%MoO_3-MCM-41	951	0,511
Al-MCM-41	929	0,713
3%MoO_3-Al-MCM-41	822	0,511

Segundo Kresge *et al.* (1992), os materiais à base de MCM-41 são conhecidos por possuírem área de superfície alta, em torno de 1000 $m^2.g^{-1}$, alta capacidade de adsorção de hidrocarboneto (0,7 $mL.g^{-1}$), elevada estabilidade hidrotérmica e corrente térmica. Estudos desenvolvidos por Antunes Júnior *et al.* (2010) obtiveram resultados semelhantes conforme os valores de área superficial e volume poroso analisados na Tabela 3.

Observa-se através dos resultados apresentados na Tabela 3, que a adição de alumínio e molibdênio no suporte MCM-41 promoveu uma diminuição da área superficial do material, sendo este fato mais pronunciado na amostra com incorporação do alumínio. Segundo Barbosa (2009), a presença do óxido de alumínio está tanto ligado a estrutura, como também presente na superfície do MCM-41, consequentemente houve uma diminuição da área específica do material mesoporoso. O volume poroso dos materiais seguiu esta mesma tendência.

4.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA

Os resultados obtidos por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) para os suportes calcinados e para os catalisadores MCM-41, Al-MCM-41, 3%MoO_3-MCM-41 e 3%MoO_3-Al-MCM-41 sintetizados na concentração mássica de 3% encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Análise semiquantitativa da composição dos suportes e catalisadores.

Amostra	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	MoO_3 (%)	Outros (%)
MCM-41	96,60	-	-	3,40
3%MoO_3-MCM-41	92,67	-	0,76	6,57
Al-MCM-41	93,45	5,30	-	1,25
3%MoO_3-Al-MCM-41	91,14	4,50	0,78	3,58

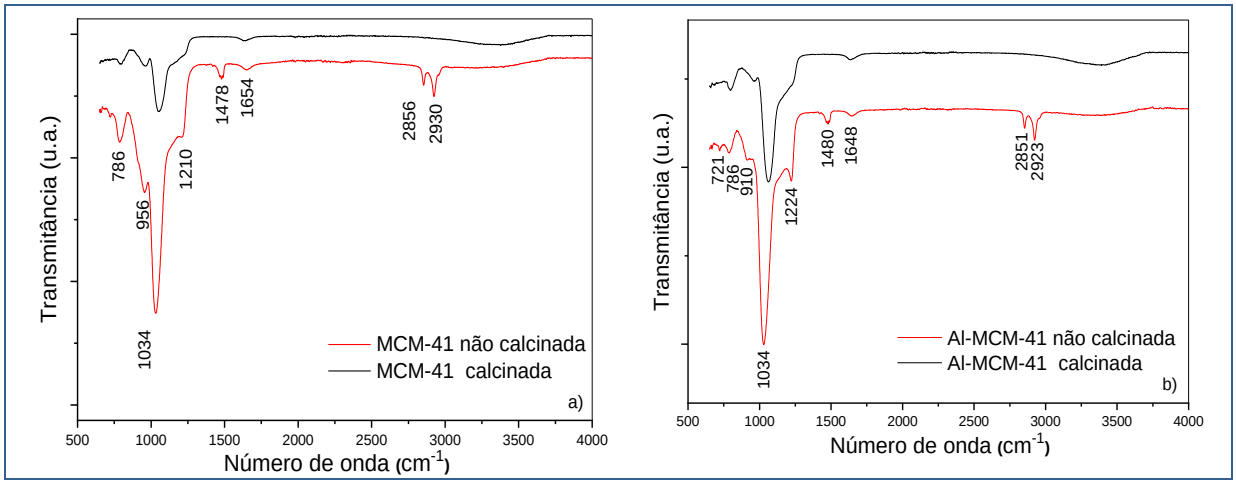
A partir dos resultados apresentados na Tabela 4, observou-se que os suportes e catalisadores sintetizados são constituídos basicamente de óxido de silício e verificou-se a presença de trióxido de alumina na síntese de Al-MCM-41 e após a impregnação de trióxido de molibdênio neste suporte. No que confere a impregnação, observou-se valores abaixo do valor teórico, cerca de 0,8%, indicando assim que a dispersão física deste óxido não foi totalmente eficiente. A este fato pode-se atribuir ao tempo do tratamento térmico, o qual não foi suficiente para uma completa difusão do trióxido de molibdênio na superfície do catalisador. A etapa de calcinação utilizada constou de uma temperatura final de 550 °C por um tempo de 4 h, enquanto que estudos de Solmaz *et al.* (2011) adotaram tempo de 6 h para a mesma temperatura. Além disso, estudos desenvolvidos por Djajanti e Howe (1997) indicam que a temperatura de 500 °C por um tempo de 8h é a necessária para calcinação do catalisador.

A concentração de outras substâncias nos suportes e catalisadores analisados indicou a presença de impurezas provenientes, possivelmente, de contaminações dos reagentes utilizados, elementos que apresentam energia de excitação similar e contaminação com resíduos de outros materiais no equipamento utilizado para a caracterização. Além disso, uma fonte de erro é a falta da curva de calibração do equipamento na realização da análise.

4.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Na Figura 6 encontram-se os Espectros de Infravermelho obtidos por Transformada de Fourier (FTIR) dos suportes não calcinados e calcinados.

Figura 6. Espectros de FTIR das amostras calcinadas e não calcinadas de (a) MCM-41 e (b) Al-MCM-41.



Em análise da Figura 6A verifica-se a presença dos íons hexadeciltrimetilamônio ($CTMA^+$) nas bandas vibracionais de 956, 1478, 2856 e 2930 cm^{-1}. Em 956 cm^{-1} foi observado o estiramento assimétrico da ligação CH_3-N^+ do agrupamento polar do $CTMA^+$. A banda vibracional de 1478 cm^{-1} refere-se às deformações do íon $CTMA^+$ e em 2856 e 2930 cm^{-1} foram observados os estiramentos entre as ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do íon $CTMA^+$ e estes resultados encontram suporte nos resultados obtidos por Silva (2011), Kaya *et al.* (2010) e Chen *et al.*, (1997), ao estudarem a síntese da MCM-41.

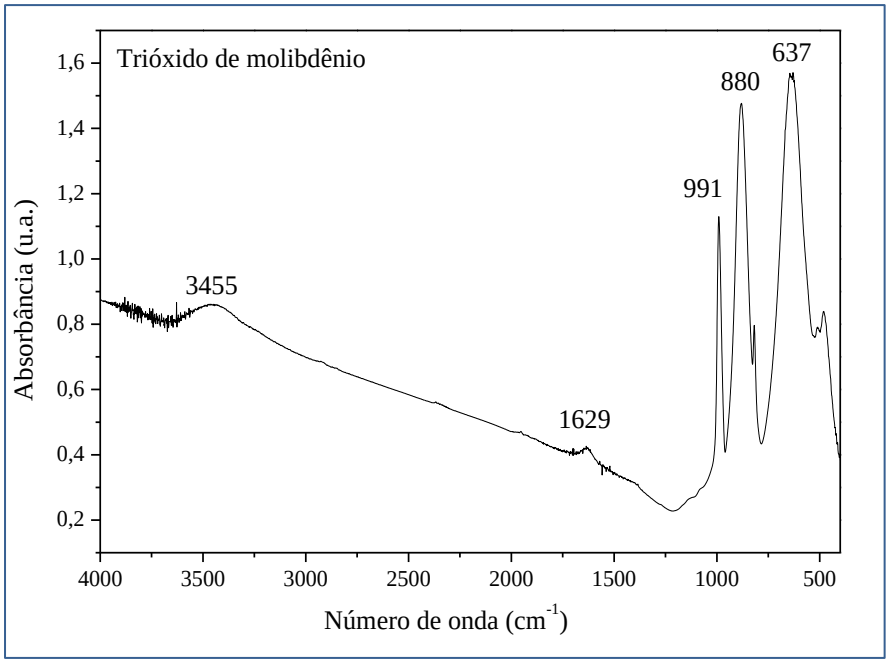
Além disso, percebe-se na Figura 6A que a remoção do direcionador brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr), durante a calcinação do suporte, foi eficiente, em virtude da ausência das bandas vibracionais 1478, 2856 e 2930 cm^{-1}. Quanto à banda vibracional de 956 cm^{-1} constatou-se redução na intensidade deste após a calcinação, a qual é atribuída a remoção do direcionador utilizado na síntese (Silva, 2011).

Ao comparar as Figuras 6A e 6B, observa-se que ambos os espectros apresentam grande similaridade, isto se deve às absorções das ligações Si-O-Si e Al-O-Si que ocorrem na mesma faixa espectral de 1000-1200 cm^{-1} (Zholobenko *et al*., 1997).

As bandas vibracionais de 1480, 2851 e 2923 cm^{-1} estão relacionadas à presença do direcionador CTMABr e que na amostra calcinada essas bandas vibracionais não estão presentes, indicando assim a remoção do CTMABr após a etapa de calcinação.

Na Figura 7 encontra-se apresentado o espectro de FTIR do óxido precursor MoO_3.

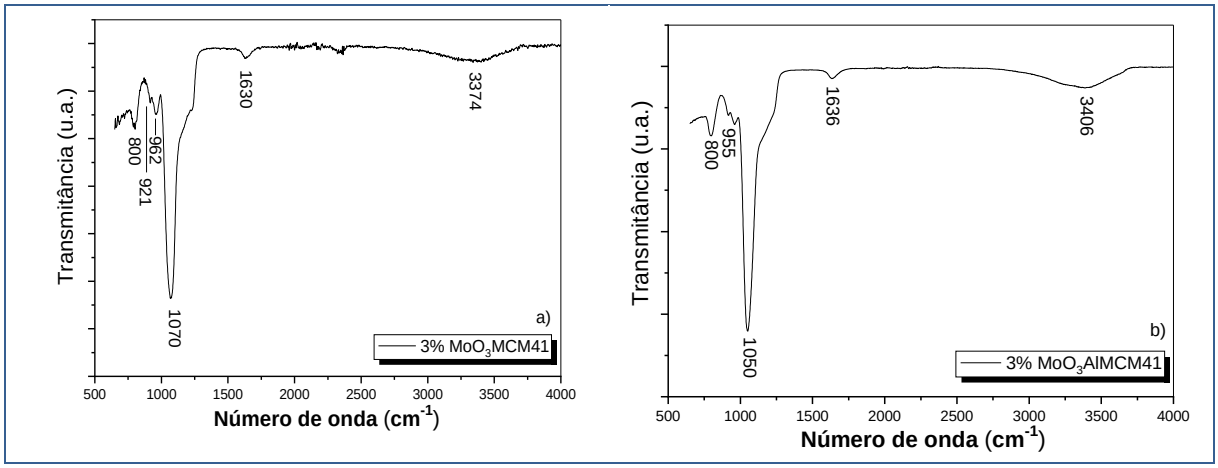
Figura 7. Espectro de FTIR para o MoO_3.



A análise da Figura 7 revelou a presença de bandas vibracionais em 637, 880, 991, 1629 e 3455 cm^{-1}. Conforme descrito em literatura (Chen *et al.*, 2010; Li *et al.*, 1991) o estiramento vibracional da ligação Mo=O é observado na banda vibracional de 991 cm^{-1}. Em 880 e 637 cm^{-1} observou-se a vibração da ligação Mo-O-Mo do íon Mo^{6+} e a vibração de deformação da ligação Mo-O-Mo, em que cada íon O^{2-} encontra-se ligado a três íons Mo^{6+}. A água presente nas amostras foi observada nas bandas vibracionais de 1629 e 3455 cm^{-1} (Silva, 2011).

Na Figura 8 encontram-se apresentados os espectros de FTIR do catalisador 3%MoO_3-MCM-41 e 3%MoO_3-Al-MCM-41.

Figura 8. Espectros de FTIR (a) MoO_3-MCM-41 e (b) MoO_3-Al-MCM-41.



Conforme se observa na Figura 8A, a banda vibracional observada em 921 cm^{-1} refere-se à vibração da ligação Mo-O-Si presente no molibdato tetraédrico ligado a superfície do suporte. Na banda vibracional de 962 cm^{-1} verificou-se a presença do grupo Si=O na superfície da fase do molibdato e tal constatação encontra-se em conformidade com os resultados de FTIR de Thanabodeekij *et al.* (2007) e Li *et al.* (2002) ao estudarem a síntese de MoO_3-MCM-41 pelo método por via úmida e por dispersão física, respectivamente.

De acordo com a literatura (Kostova *et al.,* 2007; El-Shafei *et al.,* 1995) a presença de MoO_3 na estrutura da MCM-41, normalmente, é evidenciada por meio das bandas vibracionais em 915-994 cm^{-1}. Entretanto, no presente estudo, a banda vibracional em 994 cm^{-1}, a qual refere-se ao estiramento vibracional Si=O de MoO_3 não foi observada, e tal constatação pode estar relacionada a sobreposição da banda vibracional referente a ligação Si-O-Si e ao estiramento de superfície do grupo silanol (Si-OH). Comportamento semelhante foi observado na Figura 8B, com leve deslocamento para as bandas vibracionais.

4.5. CONVERSÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Os resultados de conversão do óleo na reação de esterificação são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos na esterificação do óleo de soja pela rota etílica.

Amostra	Taxa de conversão (%)
Sem catalisador	24,27
MCM-41	29,65
3%MoO_3-MCM-41	47,46
Al-MCM-41	28,71
3%MoO_3-Al-MCM-41	79,57

Ao verificar o efeito dos catalisadores sintetizados na reação de esterificação do óleo de soja, observou-se que, sem o uso do catalisador, a conversão foi de 24,27%, enquanto que, com o uso do catalisador, foram obtidas taxas de conversão superiores. O melhor desempenho foi conferido a Al-MCM-41 impregnada com molibdênio, que apresentou taxa de conversão de 79,57%.

Verificou-se que mesmo sem a presença do catalisador foi possível obter uma conversão de cerca de 24%, indicando assim que a acidez conferida ao óleo utilizado no processo reacional pode catalisar a reação, mesmo apresentando baixas conversões. Resultado semelhante foi observado por Silva (2011), quando no seu estudo de esterificação do óleo de algodão por rota etílica, com o catalisador 1%MoO_3-MCM-41, obteve 45% de conversão em ésteres. Ao aumentar a concentração do trióxido de molibdênio, o catalisador sintetizado 3%MoO_3-MCM-41 conferiu conversão de 67%, confirmando assim o aumento da acidez do material e aumento na conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos.

Um fato relevante é que o catalisador 3%MoO_3-Al-MCM-41, mesmo com concentração inferior a 1% de trióxido de molibdênio, conferiu uma elevada conversão de aproximadamente de 80%. Para a concentração de trióxido de molibdênio superiores, espera-se obter conversões superiores, uma vez que, proporcionará o aumento da acidez do material, devido a maior produção de sítios ácidos (Shylesh *et al.*, 2007).

Estudos realizados por Antunes Júnior *et al.* (2010) na esterificação metílica do óleo de soja utilizando 2%MoO_3-MCM41, os autores obtiveram conversões de 83,7%, enquanto que ao utilizar MCM-41 a conversão foi de 26%. Tal fato, assim como observado nos resultados obtidos na Tabela 5, evidenciam que o trióxido de molibdênio foi o responsável por proporcionar maiores conversões.

4.6. ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA

Na Tabela 6 encontram-se apresentados os valores codificados e reais das variáveis estudadas e os resultados conversão para a reação de esterificação etílica do óleo de soja com 3%MoO_3-Al-MCM-41.

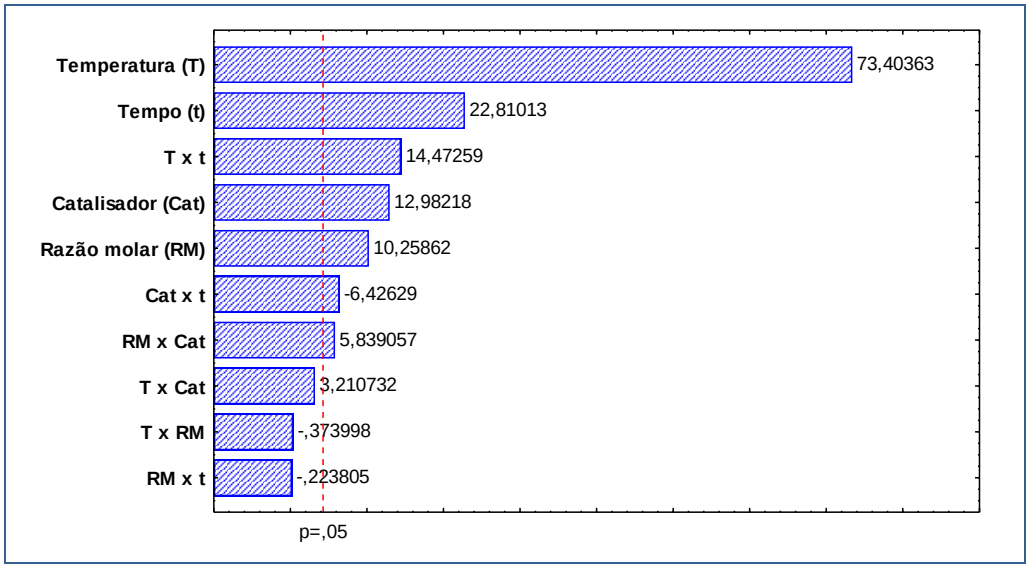
Tabela 6. Matriz do planejamento 2^4 com os valores reais e codificados e as respostas éster e triacilglicerídeos, obtidos na esterificação etílica do óleo de soja com 3%MoO_3-Al-MCM-41.

Número do experimento	T (°C)	RM	Cat (%)	t (h)	Conversão (%)
1	100	1:6	1	1,5	28,65
2	100	1:6	3	1,5	27,00
3	180	1:6	1	3,5	82,54
4	180	1:6	3	3,5	81,46
5	100	1:6	1	3,5	25,93
6	100	1:6	3	3,5	30,80
7	180	1:6	1	1,5	49,84
8	180	1:6	3	1,5	63,69
9	140	1:10	2	2,5	41,04
10	140	1:10	2	2,5	43,28
11	140	1:10	2	2,5	42,18
12	100	1:14	1	1,5	28,14
13	100	1:14	3	1,5	31,16
14	180	1:14	1	3,5	85,53
15	180	1:14	3	3,5	80,78
16	100	1:14	1	3,5	30,63
17	100	1:14	3	3,5	46,26
18	180	1:14	1	1,5	52,56
19	180	1:14	3	1,5	80,79

T - Tempertatura, RM - Razão Molar óleo:álcool, Cat - Catalisador, t - Tempo, Conv - Conversão.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 6, foi possível avaliar os efeitos das variáveis independentes (temperatura, razão molar óleo:álcool, tempo e percentual de catalisador) sobre a variável dependente (conversão em éster), por meio de análise estatística, com intervalo de confiança de 95%. Na Figura 9, encontra-se o gráfico de Pareto referente à conversão de ácidos graxos em ésteres, indicando as variáveis de maior influência e a influência da interação entre estas variáveis.

Figura 9. Gráfico de Pareto para o efeito das variáveis independentes na conversão de ésteres a partir da esterificação etílica do óleo de soja.



Verificou-se a partir da análise do gráfico de Pareto que as variáveis temperatura, tempo reacional, concentração de catalisador e razão molar óleo:álcool foram estatisticamente significativas para a reação com 95% de confiança. Além disso, a interação entre concentração de catalisador versus tempo reacional e razão molar versus concentração de catalisador foram estatisticamente significativas para a reação de esterificação etílica do óleo de soja para o sistema estático.

Cardoso (2008) ao estudar a esterificação etílica do ácido oleico, catalisado com cloreto de estanho bihidratado ($SnCl_2.2H_2O$) na faixa de temperatura de 25 a 75 °C, razão molar óleo:álcool de 1:9 e 10% de catalisador, observou que a elevação da temperatura resultou no acréscimo de mais de 65% sobre a conversão. A predominância da temperatura como variável de maior influência, pode ser resultado da falta de agitação do meio reacional, que consequentemente limita a homogeneização do álcool e do catalisador no meio (Silva, 2011). Em estudos realizados por Brahmkhatri e Patel (2011), ao analisar o efeito da temperatura, observou-se que o aumento desta variável no meio reacional para a esterificação do ácido palmítico proporcionou melhores conversões.

A partir da análise destes resultados, um modelo de 1ª ordem foi utilizado para representar o comportamento dos resultados experimentais, portanto, o modelo codificado para o percentual de conversão de éster encontra-se apresentado na Equação 2.

$$C(\%)=50{,}119+20{,}539*T+2{,}870*RM+3{,}633*Cat+6{,}382*t+4{,}050*T*t+1{,}634*RM*Cat-1{,}798*Cat*t \quad \text{(Eq. 2)}$$

Em que:

C - percentual de conversão.

T - temperatura (°C).

RM - razão molar óleo:álcool.

T - tempo (h).

C - percentual de catalisador.

Visando avaliar a adequação deste modelo aos resultados experimentais obtidos realizou-se uma análise de variância (ANOVA), que se encontra apresentada na Tabela 7, para os modelos obtidos para conversão em éster.

Tabela 7. Resultados da ANOVA para o modelo matemático para conversão em ésteres na esterificação etílica de óleo de soja com 3%MoO_3-Al-MCM-41.

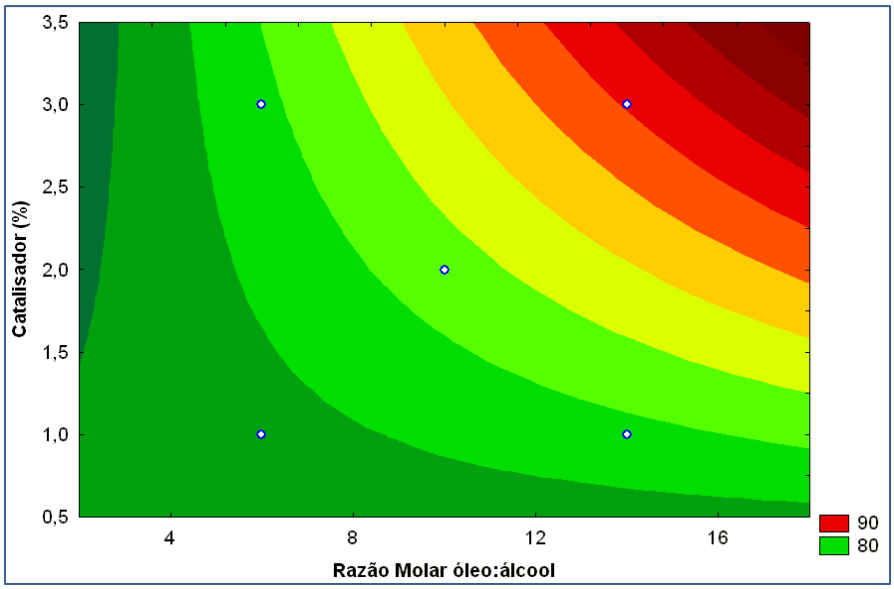
F.V.	G.L.	Q.M.	F_{calc}	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	R^2
Regressão	10	811,423	10,340	3,347	3,090	0,928
Resíduo	8	78,476				
Falta de ajuste	6	104,218	83,120	19,33	4,304	
Erro puro	2	1,253				
Total	10					

F.V. - Fontes de variação, G.L. - Grau de liberdade, Q.M. - Quadrado médio.

Em análise aos resultados da ANOVA, referentes ao percentual de ésteres etílicos (Tabela 7) verificou-se R^2 igual a 0,928, indicando assim que 92,8% da variação do modelo é explicado pela regressão.

Segundo Barros Neto *et al.* (2001) para um modelo ser estatisticamente significativo, a relação F_{cal}/F_{tab} deve ser superior a 1. Verificou-se que a relação F_{cal}/F_{tab} foi de 3,090, indicando assim que o modelo é estatisticamente significativo. Estes autores afirmam que uma regressão, mesmo estatisticamente significativa conforme teste F, pode não ser útil para realizar previsões de dados experimentais, por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados. Desta forma, foi sugerido por Box *et al*. (1978), para que uma regressão seja preditiva e estatisticamente significativa, o valor de F_{cal} deve ser superior, no mínimo, ao valor de F_{tab}, cerca de 4 a 5 vezes. Entretanto, conforme análise dos resultados constantes na Tabela 7, verificou-se que a razão entre F_{cal} e F_{tab} foi 3,090 vezes superior, não satisfazendo esse critério, sugerindo assim que o modelo obtido descreve o processo apenas do ponto de vista estatístico, porém não sendo altamente preditivo.

Figura 10. Curva de nível obtida para a resposta conversão para a esterificação etílica do óleo de soja.



A partir do modelo validado, gerou-se a curva de nível conforme observada na Figura 10. Esta foi obtida para a temperatura em 180 °C e tempo reacional de 3,5 h, pois foram as variáveis de maior influência no planejamento experimental. A análise deste resultado revelou que para a razão molar de 1:14, com 3% de catalisador, os maiores valores de conversão serão obtidos, cerca de 90%.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- O processo de síntese a temperatura ambiente permite a obtenção da fase hexagonal mesoporosa da MCM-41 e Al-MCM-41.
- A impregnação pelo método de dispersão física não foi eficiente por apresentar concentrações do trióxido de molibdênio abaixo do valor teórico.
- No teste catalítico, o melhor desempenho na reação de esterificação etílica do óleo de soja foi conferido ao catalisador 3%MoO_3-Al-MCM-41.
- Com base nos resultados do planejamento experimental, verificou-se que a temperatura foi a variável de maior influência na esterificação etílica do óleo de soja e que a segunda variável com maior influência foi o tempo de reação.
- Para maiores conversões de ácidos graxos em ésteres, a concentração do catalisador deve ser próxima de 3% e razão molar óleo: álcool de 1:14, tempo reacional de 3,5 h e temperatura de 180 °C.

REFERÊNCIAS

[1] ALI, A.; JASIM, D. J.; RAKHIMOV, N.; MOHAMMED, M. J.; KARIM, M. M.; ATHAB, A. H.; KUMARI, A.; AHMAD, N.; GUO, L. Development and characterization of an aluminum-enhanced graphene oxide nanocomposite: An Eco-friendly and sustainable catalyst for electrochemical Friedel-crafts reactions, **Journal of Molecular Structure**, v. 1319, 2025.

[2] ALMALKI, A. S. S. A.; ALHADHRAMI, A.; ALSANIE, W. F.; KAMARUDIN, S. K.; PUGAZHENDHI, A. Biodiesel synthesis from chicken feather meal using S/AlMCM-41 catalyst and engine performance analysis, **Environmental Research**, n. 246, 2024.

[3] ALHARTHI, A. I.; DIN, I. U.; ALOTAIBI, M. A.; BAKHT, M. A.; NAEEM, A. Low temperature CO_2 hydrogenation to green methanol over Mn promoted Cu/MoO_3 catalysts. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 27, 2022.

[4] ALWAN, H. H.; ABD, A. A.; MAKKI, H. F.; OTHMAN, M. R. Optimizing hydrodesulfurization of naphtha using NiMo/graphene catalyst, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 135, p. 539–551, 2024.

[5] ANTUNES JÚNIOR, A. U.; LEITE, C. E. T.; SILVA, A. S.; PEREIRA, K. R. de O.; CARVALHO, M. W. N. C. **Avaliação de peneira molecular mesoporosa na esterificação do óleo de soja**. In: Anais 8º Encontro Nacional de Catálise – Regional 1, Natal, 2010.

[6] ARANDA, D. A. G. e ANTUNES, O. A. C. WO 2004096962, 2004.

[7] ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis, Catalysis Today, v. 163, p. 3-9, 2011.

[8] BALAT, M.; BALAT, H. **A critical review of biodiesel as a vehicular fuel**. Energy Conversion and Management, v. 49, p. 2227-2741, 2008.

[9] BARBOSA, M. N. **Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com DI-ISOPROPILAMINA no processo de adsorção do dioxide de carbon,** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

[10] BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, **Journal of American Chemical Society**, v. 73, p. 373, 1953.

[11] BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos.** 3 ed., Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001. 300p.

[12] BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating. **Journal American Chemical Society**, v.114, p.10834, 1992.

[13] BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experiments: an introduction to design, data analysis and model building**, New York:Wiley e Sons Inc, p. 653, 1978.

[14] BRAGA, P. R. S. **Desenvolvimento de Catalisadores para a Utilização em Química Industrial**, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2011.

[15] BRAHMKHATRI, V. e PATEL, A. Biodiesel Production by Esterification of Free Fatty Acids over 12-Tungstophosphoric Acid Anchored to MCM-41, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 6620-6628, 2011.

[16] BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos** / Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. – Brasília: Ministério da Saúde, p. 1018, 2005.

[17] BRUNNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309, 1938.

[18] CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel**, Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, 2008.

[19] CARMO JR, A. C.; SOUSA, L. K. C.; COSTA, C. E. F. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, p. 461-468, 2009.

[20] CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

[21] CHEN, Y.; CHEN, X.; DONG, B.; WANG, G.; ZHENG, X. Facile Synthesis and Characterization of 12-Tungstophosphoric Acid Anchoring MCM-41 Mesoporous Materials, **Materials Letters**, v. 114, p. 72-75, 2014.

[22] CHEN, Y.; LU, C.; XU, L.; HOU W. *et al.* Single-crystaline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis a photocatalytic properties crystalline. **Engineering Communication**, v. 12, p. 3740-3747, 2010.

[23] CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. K. Thermal and hydrothermal stability of framework-substituted MCM-41 mesoporous materials. **Microporous Materials**, v. 12, p. 323-330, 1997.

[24] CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil in zeolite catalyst with different acidity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 388-392, 2009.

[25] COLAÇO, L. A.; SOUSA, A. S. S.; COSTA, A. C. F. M.; FARIAS, A. F. F.; SANTOS, I. M. G. Zinc molybdate: A new catalyst for biodiesel synthesis by simultaneous esterification/transesterification reaction. **Fuel**, n. 371, 2024.

[26] CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. da; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel), **Química Nova**, n.3, v. 34, p.477-486, 2011.

[27] CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, **Chemical Review**, v. 97, p. 2373, 1997.

[28] DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, n 5-6, v. 31, p. 466-487, 2005.

[29] DEMIRBAS, A. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines**. 1ª ed. London: Springer-Verlag, p. 208, 2008.

[30] DI SERIO, M. DI; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Ind Eng. Chem. Res**. v. 45, p. 3009-3014, 2006.

[31] DJAJANTI, S. D.; HOWE, R. F., Incorporation of molybdenum into mesoporous MCM-41, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 105, p. 267-274, 1997.

[32] EL-SHAFEI, G. M. S.; MOKTHAR, M. M. Interaction between molybdena and silica: FT-IR/PA studies of surface hydroxyl groups and pore structure assessment. **Coloids and Surface A**, v. 94, p. 267-277, 1995.

[33] EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Matriz Energética e Elétrica. ABCDEnergia. 2021 e 2022. Disponível em https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica. Acesso em ago/2024.

[34] FASOLO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas por várias técnicas**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2006.

[35] FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis, **Catalysis Today**, v. 189, p. 2-27, 2012.

[36] GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; JHA, R. K.; KUMAR, R.; JOSHI, P. N. **Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica**, v. 42, p. 1473-1484, 2007.

[37] GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1016, 2009.

[38] GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas, **Química Nova**, v. 36, p. 131-142, 2013.

[39] HOLANDA, Ariosto. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.

[40] IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units, 1972.

[41] KAYA, E.; OKTAR, N.; KARAKAS, G.; MÜRTEZAOGLU, K. Synthesis and characterization of Ba/MCM-41. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 34, p. 935-943, 2010.

[42] KOSTOVA, N. G.; KRALEVA, E.; SPOJAKINA, A. A.; GODOCIKOVA, E. BALAZ, P. Effect of preparation tecnhique on the properties of Mo-containing Al-MCM-41. **Journal of Material Science**, vol. 42, p. 3321-3325, 2007.

[43] KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BRECK, J. S.; **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism**. Nature, v.359, p.710-712, 1992.

[44] LI, C.; XIN, Q.; WANG, K. L.; GUO, X. FT-IR emission spectroscopy studies of molybdenum oxide and supported molybdenum on alumina, silica, zirconia, and titania. **Applied Spectroscopy**, v. 45, p.874-882, 1991.

[45] LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S. Investigation of the dispersion of MoO_3 onto the support of mesoporous sílica MCM-41. **Applied catalysis A: General**, v. 236, p. 163-171, 2002.

[46] LIN, J.; ZHAO, B.; CAO, Y.; XU, H.; MA, S.; GUO, M.; QIAO, D.; CAO, Y. Rationally designed Fe-MCM-41 by protein size to enhance lipase immobilization, catalytic efficiency and performance, **Applied Catalysis A: General**, v.478, p. 175-185, 2014.

[47] MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, v. 87, p. 3477-3480, 2008.

[48] MATHIMANI, T.; RENE, E. R.; SINDHU, R.; AL-ANSARI, M. M.; AL-HUMAID, L. A.; JHANANI, G. K.; CHI, N. T. L.; SHANMUGANATHAN, R. Biodiesel production and engine performance study using one-pot synthesised ZnO/MCM-41, **Fuel**, n. 336, 2023.

[49] MEHER, L. C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

[50] NARES, R.; RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; CUEVAS, R. Characterization and hydrogenation activity of Ni/Si(Al)-MCM-41 catalysts prepared by deposition-preciptation**. Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 48, p. 1154-1162, 2009.

[51] PENG, H.; MIN, L.; QIU-LIAN, C. MoO_3/Al-SBA-15 modified catalyst and its application in coal tar hydrocracking, **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 48, n. 9, p. 1079-1086, 2020.

[52] PEREIRA, F. de A. R., **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminosilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**, Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, 2010.

[53] PETERSON, C. L.; FELDMAN, M.; KORUS, R.; AULD, D. L. **Batch Type Transesterification Process for Winter Rape Oil**. v.7, p.711-716, 1991.

[54] QIN, J.; LI, B.; ZHANG, W.; LU, W.; HAN, C.; LIU, J. Synthesis, characterization and catalytic performance of well-ordered mesoporous Ni-MCM-41 with high nickel content, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 208, p. 181-187, 2015.

[55] REN, J.; WANG, A.; LI, X.; CHEN, Y.; LIU, H.; HU, Y. Hydrodessulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a misture of MCM-41 and HY zeolite**. Applied Catalysis A: Genera**l, v. 344, p. 175-182, 2008.

[56] RODRIGUES, B. W. **Estudo da atividade catalítica de sistemas homogêneos e heterogêneos na produção de biodiesel a partir de ácidos graxos de palma**. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

[57] RODRIGUES, L. R. **Estudo da influência do ambiente químico e textural do suporte sobre as propriedades catalíticas dos sistemas híbridos Ni(MeCN)6(BF_4)2/SiO_2[Si,Al]-MCM-41 ou [Si]-MCM-41 na reação de oligomerização de eteno e propeno**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

[58] SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. Preparacão e caracterizacão de materiais mesoporosos tipo Si-MCM-41 e Al-MCM-41, **Revista Perspectiva**, n. 127, v.34, 2010.

[59] SCHMAL, M., Catálise heterogênea, 1ª ed., Synergia, 2011.

[60] SHEN, S. C.; KAWI, S. Understanding of the effect af Al substituion on the hydrothermal stability of MCM-41. **Journal Physical Chemistry**, v. 103, p. 8870-8876, 1999.

[61] SHYLESH, S.; SAMUEL, P. P.; SINGH, A. P., **Microporous and Mesoporous Materials**, v.100, p.250-258, 2007.

[62] SILVA, A. S., **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO_3, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**, Dissetação (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

[63] SOLMAZ, A.; BALCI, S.; DOGU, T., Synthesis and characterization of V, Mo and Nb incorporated micro–mesoporous MCM-41 materials, **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p.148–155, 2011.

[64] SOLOMONS G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

[65] SU, F.; GUO, Y. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production, **Green Chemistry**, v. 16, p. 2934-2957, 2014.

[66] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; FERREIRA, V. F.; 70th anniversary of biodiesel in 2007: historical evolution and current situation in Brazil, **Química Nova**, v. 29, p. 1157, 2007.

[67] TANG, R.; ZHANG, J.; SHEN, Z.; LI, T.; LUO, J.; YANG, T. Isomerization performance of n-hexane in hydrogen atmosphere over the multistage porous composite NixPy-MCM-41/MOR catalyst. **Journal of the Energy Institute**, v. 114, 2024.

[68] THANABODEEKIJ, N.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S. Highly dispersed Mo-MCM-41 produced from silatrane and molybdenum glycolate precursos and its peroxidation activity. **Power Technology**, v. 173, p. 211-216, 2007.

[69] TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. **Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios**. Microporous Mesoporous Mater, p.64: 95, 2003.

[70] UMBARKAR, S. B.; BIRADAR, A. V.; MATHEW, S. M.; SHELKE, S. B.; MALSHE, K. M.; *et al.* Vapor phase nitration of benzene using mesoporous MoO_3/SiO_2 solid acid catalyst. **Green Chemistry**, v. 8, p. 448-493, 2006.

[71] VARDAST, N.; HAGHIGHI, M.; DEHGHANI, S. Sono-dispersion of calcium over Al-MCM-41used as a nanocatalyst for biodiesel production from sunflower oil: Influence of ultrasound irradiation and calcium content on catalytic properties and performance. **Renew. Energy**, n. 132, p. 979–988, 2019.

[72] VESGA, P. M. C. **Estudo das reações de etanol catalisadas com MCM-41 impregnada com molibdênio e magnésio**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

[73] VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2011.

[74] XIONG, H.; PHAM, H. N.; DATYE, A. K., Hydrothermally stable heterogeneous catalysts for conversion of biorenewables, **Green Chemistry**, v. 16, p. 4627-4643, 2014.

[75] YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. Non-Hydrothermal Synthesis and Characterization of MCM-41 Mesoporous Materials from Iron Ore Tailing, **Ceramics International**, v. 40, p. 7401-7406, 2014.

[76] ZHAI, S.; ZHANG, Y.; WU, D.; SUN, Y.; WANG, S. **Comparative study on the structural acidic and catalytic properties of nano-sized and large-particulate mesoporous aluminosilicates**. Topics in Catalysis, v. 39, p. 227 - 235, 2006.

[77] ZHAO, L.; HUANG, W.; XU, Z.; XU, Z.; WANG, X.; WEI, Q.; ZHOU, Y. In situ synthesis of Co modified SAPO-5 molecular sieves and the application in quinoline hydrodenitrogenation of their NiWS supported catalysts, **Chemical Engineering Science**, n. 284, 2024.

[78] ZHAO, S.; ZHANG, Z.; ZHU, K.; CHEN, J. Hydroconversion of Methyl Laurate on Bifunctional Ni_2P/AlMCM-41 Catalyst Prepared via in Situ Phosphorization Using Triphenylphosphine. **Applied Surface Science**, n. 404, p. 388–397, 2017.

[79] ZHAO, X. S.; LU, M. G. Q.; MILLAR, G. J., Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 35, p. 2075, 1996.

[80] ZHOLOBENKO, V. L.; HOLMES, S. M.; CUNDY, C. S.; DWYER, J. Synthesis of MCM-41 materials: na in situ FTIR study. **Microporous Materials**, v. 11, p. 83-86, 1997.

Capítulo 3

Preparação e caracterização do SAPO-5 sintetizado em meio bifásico em presença de surfactante com diferentes teores de silício

Dauci Pinheiro Rodrigues
Crislene Rodrigues da Silva Morais
Maristela Alves da Silva

Resumo: As peneiras moleculares vêm sendo bastante estudada como catalisadores heterogêneos, em diversos processos de obtenção de biocombustível, em virtude de sua atividade, seletividade de forma, bem como pela possibilidade de ajuste das propriedades ácidas, que surgem mediante substituídos isomórfica na estrutura zeolítica. Neste capítulo, apresenta-se a síntese e a caracterização do catalisador SAPO-5 envolvendo a variação do tempo de cristalização para diferentes teores de silício na mistura reacional, o que favoreceu a obtenção de um material com diferentes ambientes de silício, e, como consequência, um catalisador com uma maior distribuição de acidez. Inicialmente, as amostras do catalisador sintetizado foram nomeadas S010, S020, S030, S035, S040 respectivamente, 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35 e 0,4 teores de silício no gel e caracterizadas por DRX, BET/BJH, FRX, TPD-NH_3 e infravermelho por adsorção de piridina. Os resultados obtidos pela difratometria de raios X indicaram que as amostras de SAPO-5 possuem boa cristalinidade, chegando até 99%, evidenciando que o método de síntese empregado foi eficiente. A acidez das amostras do catalisador nos diversos teores de silício foi avaliada por TPD-NH_3 e infravermelho por adsorção de piridina. Pela TPD-NH_3 verificou-se a presença de dois tipos de sítios ácidos, sendo classificado como mais fraco, ou seja, que dessorve amônia em temperaturas mais baixas, e outro classificado mais forte, que dessorve amônia em temperaturas mais altas. Por meio da adsorção de piridina detectou-se a maior presença de sítios ácidos fracos de Bronsted para todas as amostras analisadas, sendo a amostra S040 a que apresentou maior quantidade de sítios de Bronsted e Lewis. A análise de fluorescência foi realizada nas amostras mais cristalinas, com o objetivo de determinar os teores globais de alumínio, fósforo e silício no sólido. Observou-se pela razão SiO_2/Al_2O_3 (SAR) que o silício foi incorporado ao sólido. O ligeiro aumento de 0,410% relação, indica que também houve a substituição dos átomos de alumínio, e neste caso, o par Al-P. Com base nesse estudo, foi permitido obter um material com diferentes ambientes de silício, como consequência, um catalisador com maior distribuição de acidez, importância peculiar, na aplicação nas atividades catalíticas.

Palavras-chave: Síntese. Catalisador. Silicoaluminofosfato. Mecanismo.

1. INTRODUÇÃO

Com o advento de um novo cenário sócioeconômico decorrente de restrições ambientais mais severas, sucessivas altas no preço do petróleo, novas descobertas de gás natural e aos avanços na catálise, torna-se possível o estudo e a viabilização de processos que envolvam a utilização de matérias-primas alternativas e mais sustentável.

A peneira molecular é um tipo de material que se insere neste cenário, isto porque possui característica que lhe são peculiares, sendo assim de suma importância na área de catálise heterogênea, foco deste livro. A peneira molecular é um material poroso que possui orifícios pequenos e de tamanho uniforme, separa misturas de gases que contêm moléculas de vários tamanhos. As peneiras moleculares têm ocupado um importante lugar no campo da ciência e tecnologia. Tanto é que, estudos contemporâneos Yuheng *et al*. (2024) e Wang *et al*. (2024) que envolvem o estado da arte de inúmeros pesquisadores vêm sendo difundidos concentrados na preparação, estrutura e propriedades que abrangem os catalisadores de peneira molecular, que de acordo com os seus elementos ativos e com amplas janelas de temperatura, influenciam o mecanismo reacional catalítico, sendo também reportado de forma contundente os desafios e as expectativas do desenvolvimento deste tipo de catalisador na finalidade de estimular novas pesquisas.

Em 1932 Mc Bain introduziu o termo "peneira molecular" para as zeólitas, por estas apresentarem propriedades de separar moléculas baseado em tamanho, forma geométrica, polaridade, grau de insaturação, dentre outras propriedades (Araújo, 2006). Dentre as peneiras moleculares, as zeólitas constituem o grupo mais conhecido. Estas são aluminossilicatos utilizadas em vários processos industriais como catalisadores e adsorventes.

No final da década de 1970 pesquisadores da Union Carbide descobriram uma nova geração de peneiras moleculares. A estratégia envolvida era exploração de novas composições estruturais que, até então, só eram conhecidas nos aluminossilicatos zeolíticos e peneiras moleculares silícicas. Os esforços resultaram na descoberta de uma série de aluminofosfatos (ALPO) microporosos por Wilson e colaboradores *(*Wilson *et al., 1982*).

A sua descoberta levou não apenas a novas estruturas (Wilson; Lok; Flanigem, 1982), mas também a novos materiais, mediante a incorporação de diversos elementos adicionais além do Al e/ou P (Wilson et al., 1983). No entanto, devido a perfeita alternância entre os tetradros [AlO_4] e [PO_4^+], a carga líquida estrutural dos aluminofosfatos é nula, e por isso são considerados pouco importantes do ponto de vista catalítico. Porém, a incorporação de silício aos elementos estruturais Al e P resultou, na síntese das peneiras moleculares de silicoaluminofosfatos, SAPOs, descobertos por Lok e colaboradores em 1984 (Martins, 2005).

As peneiras moleculares substituídas despertam grande interesse por causa de sua acidez, atividade catalítica e seletividade que podem ser controladas pela natureza e concentração das substituições (Pastore, Coluccia e Maechese, 2005). Elas apresentam composições que variam de acordo com o procedimento de síntese e com a estrutura.

Com base no que foi relatado, nesse capítulo está sendo abordada a síntese do silicoaluminisfosfatos (SAPO-5) e sua caracterização com diversos teores de silício, visando obter um material contendo diferentes ambientes de acidez, de forma a propiciar mais locais favoráveis a ocorrência de catálise.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CATALISADORES DO TIPO SILICOALUMINOFOSFATOS

Os silicoaluminofosfatos (SAPOs) faz parte de uma nova e importante família de peneiras moleculares microporosas obtidos a partir dos aluminofosfatos, $AlPO_4$ **e** exibe uma grande diversidade estrutural, algumas destas estruturas possuem análogos entre as peneiras moleculares zeolíticas, excetuando, o SAPO-5, que possui uma estrutura ainda não observada nas zeólitas (Martins, 2005).

Em geral, peneiras moleculares tipo silicoaluminofosfatos [SAPO-n] são constituídas de unidades tetraédricas $[SiO_2]$, $[AlO_2]^-$ e $[PO_2]^+$ com arestas compartilhadas, e são geralmente classificadas, como sendo materiais microporosos, que têm janelas constituídas de anéis de 4, 6, 8,10 ou 12 membros (Benvindo, 2006).

Estes sólidos foram sintetizados hidrotermicamente, a partir de uma mistura reacional a saber, água, pseudoboemita, ácido ortofosfórico, sílica gel um agente orgânico direcionador de estrutura (*Lok et al., 1984*). Estes materiais possuem ligações Al-O-P, Al-O-Si e também Si-O-Si, onde as ligações Al-O-P são mais estáveis que àquelas do Al-O-Si, confirmando assim, a alta estabilidade estrutural dos aluminofosfatos. As propriedades químicas das peneiras moleculares podem ser influenciadas por procedimentos de síntese e pelos precursores utilizados. Desta forma, podem-se obter estruturas que possuem cargas, que são compensadas por cátions, como é o caso dos silicoaluminofosfatos, ou nulas como os aluminofosfatos (Benvindo, 2006).

Em se tratando da síntese dos SAPOs, é vantajosa a inserção de elevados teores de sílica para aumentar o número de sítios ácidos. Entretanto, devido à baixa cristalinidade e à formação de grandes ilhas de silício, resultante da concentração elevada da sílica no gel, o teor da sílica deve ser limitado. Por outro lado, uma baixa incorporação e não específica da sílica, também resulta numa baixa cristalinidade. Estes são alguns pontos negativos enfrentados durante a síntese dos silicoaluminofosfatos (Seelan e Sinha, 2004).

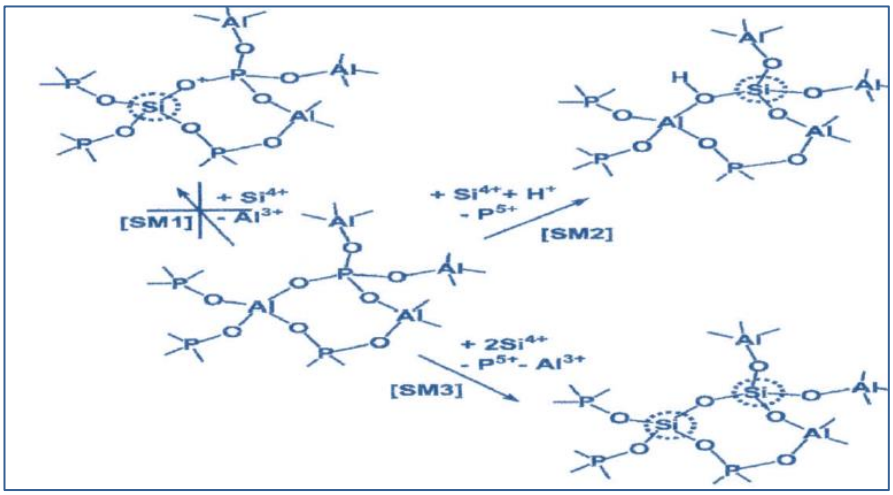
2.1.1. MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO E INCORPORAÇÃO DE SILÍCIO EM ALUMINOFOSFATOS (ALPOS)

As peneiras moleculares substituídas despertam grande interesse por causa de sua acidez, atividade catalítica e seletividade, que podem ser controladas pela natureza e concentração das substituições (Martins, 2005). Normalmente, na síntese destes materiais são propostos três mecanismos para incorporar átomo de silício à rede de um aluminofosfato, como observado na Figura1 (Barthomeuf, 1994 e Lok et al., 1984).

O primeiro mecanismo (SM1) é o mais improvável modo de introdução, onde um átomo de alumínio é substituído pelo átomo de silício, gerando uma carga positiva na rede, porém isto implicaria na formação de ligações Si - O - P que são energeticamente desfavoráveis.

O segundo e mais provável mecanismo (SM2) representa a substituição do átomo de fósforo pelo átomo de silício, gerando rede aniônica ou sítios de carga que são compensados por prótons presos a grupos Si - O - Al em ponte. Estes sítios são responsáveis pela acidez dos SAPOs e são formados sítios de configuração Si (4A1). Este tipo de substituição tem como resultados, mediante análises de MAS RMN ^{29}Si, um só pico no intervalo entre -89 a - 92 ppm sendo a posição ligeiramente dependente da estrutura (Dumont *et al*., 1994).

Figura 1. Mecanismo de incorporação de silício na estrutura aluminofosfatos.

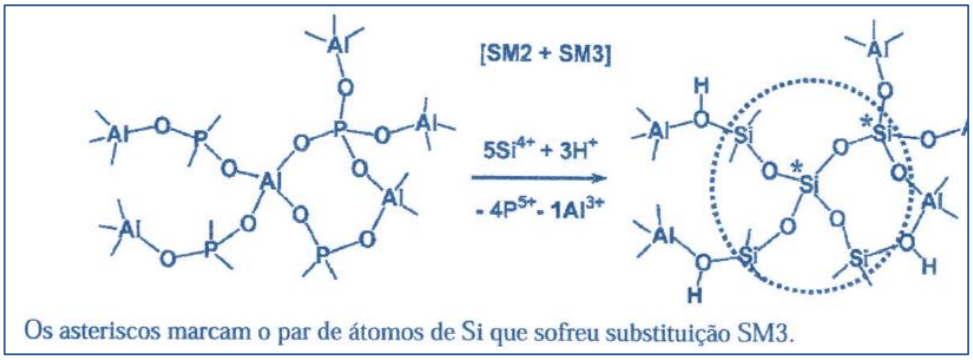


Fonte: (Pastore, Coluccia e Maechese 2005).

O terceiro mecanismo (SM3), onde ocorre à introdução simultânea de dois átomos de silício, um deles na posição do alumínio, e o outro na posição do fósforo, em posição contígua à anterior, gerando assim uma rede eletricamente neutra, e formando pares isolados de silício, com sítios em configuração Si(1Si3Al) e Si(1Si3P) (Pacheco, 2011). O material obtido não apresenta acidez.

Na incorporação de silício via SM3, sempre deve existir em conjunto a substituição via modelo SM2, Figura 2, para que desta forma exista a substituição de fósforo por silício nos extremos das ilhas de silício, e assim, evitar a formação de ligações (Si-O-P). Estes átomos de silício geram uma carga negativa a ser neutralizada por um próton. O valor desta carga dependerá do número de átomos de alumínio vizinhos. A coexistência simultânea dos dois modelos SM2 e SM3 implica no aparecimento das ilhas de silício, ou seja, uma região onde somente existam ligações Si-O-Si (Franco Garrido, 1993; Martens e Jacobs, 1994; Flanigem *et al*, 1986). Por isso este tipo de substituição eleva o número de ilhas de silício e são caracterizadas por análises de MAS RMN ^{29}Si na região de -110 a-112 ppm. Além de picos nessa região, outros correspondentes ao Si localizado nas bordas das ilhas, com diferentes vizinhos, Si ou Al, são observados. A formação de ilhas de silício nestes materiais microporosos é eminente, principalmente quando a composição do gel de síntese é rica em silício (Man *et al*., 1991).

Figura 2. Esquema de incorporação simultânea de silício na rede aluminosfosfatos via mecanismo SM2 e SM3.



Fonte: (Pastore, Coluccia e Maechese 2005).

É grande o interesse de sintetizar materiais microporosos do tipo SAPO, sem a presença destas ilhas, porque elas podem tornar estes materiais termicamente instáveis e prejudicam a acidez do material. Estudos de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si têm mostrado que pequenas quantidades de silício inserido no gel síntese de SAPO geram materiais com menos ilhas de silício (Man *et al*., 1991).

2.1.2. SÍTIOS ÁCIDOS EM SILICOALUMINOFOSFATOS

Além das propriedades de peneiramento molecular, esses materiais possuem importância peculiar como catalisadores ácidos, e suas atividades catalíticas estão intimamente relacionadas com o número, e com o tipo de sítios ácidos (Bronsted e/ou Lewis), existentes nas estruturas desses sólidos (Macedo, 2007).

Muitas reações de interesse prático ocorrem na superfície do catalisador, e em um número considerável de casos é a natureza ácida da superfície que determina o curso das reações. As zeólitas, óxidos metálicos, sílica-alumina e silicoaluminofosfatos, com suas superfícies ácidas formam uma importante classe de catalisadores ácidos, para os processos industriais. Esses catalisadores são bastante utilizados na indústria petrolífera, no craqueamento de óleos e gorduras e na isomerização de alcanos (Hino e Arata, 1979).

Quanto à natureza dos sítios ácidos existem dois tipos a saber, os centros ácidos de Bronsted (doadores de prótons) que são responsáveis pelas transformações mais difíceis de hidrocarbonetos; como craqueamento ou hidrocraqueamento dois dos processos mais importantes da indústria de refino de petróleo. E os sítios de Lewis (aceptores de elétrons), quando associados aos centros de Bronsted aumentam a força ácida desses sólidos (Diniz, 2000).

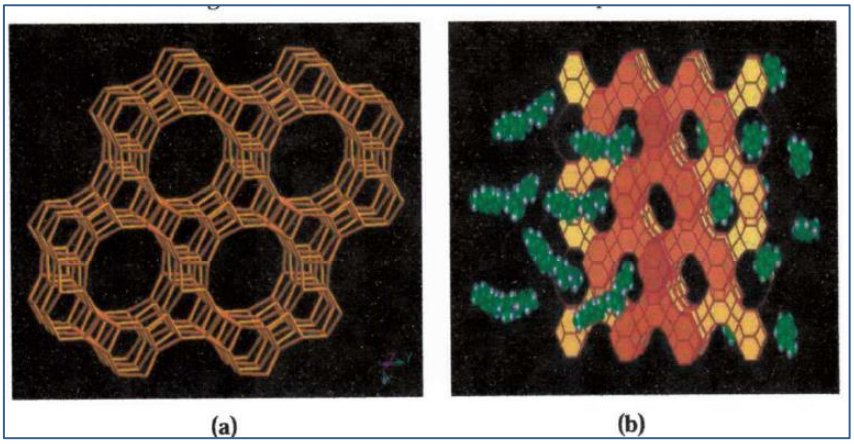
A atividade catalítica que esses materiais apresentam não está só relacionada com a quantidade de sítios ácidos e sua natureza, mas também com a força ácida destes sítios. Normalmente eles não possuem uma única classe de sítios, mas exibem uma larga distribuição de força ácida, resultando da não homogeneidade na composição, como também da existência de defeitos estruturais e diferentes topologias para a localização do sítio (Gonçalves, 2006).

Nos silicoaluminofosfatos, os sítios ácidos de Bronsted, são gerados, quando espécies P^{5+} são isomorficamente substituídas por Si^{4+}, e assim uma carga negativa é

criada na estrutura, a qual é balanceada por prótons (H^+) ligados ao Si-O-Al em ponte. A densidade de sítios e a força ácida destes materiais variam com os diferentes ambientes de silício, os quais dependem essencialmente do conteúdo de silício incorporado a estrutura de um aluminofosfato (Moreno e Rajagopal, 2009).

O SAPO-5 é um silicoaluminofosfato, cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, como também exibem sítios ácidos de Bronsted de força média (Urbina, 1997). Estas propriedades são muito importantes na utilização desse material como catalisador, em especial no processo de craqueamento de óleos vegetais e gorduras animais. O SAPO-5 apresenta estrutura AFI formada de canais unidimensionais orientados paralelamente ao eixo c. O canal principal contém 12 tetraedros, com diâmetro aproximado de 7,3 Â e é formado pela conexão de rede com quatro e seis tetraedros alternados entre si, conforme Figura 3.

Figura 3. Projeção ao logo do eixo ” c” a) vista do poro principal e b) simulação do acesso de uma molécula reagente aos canais da estrutura e saída do produto.



Fonte: (International Zeolite Association (IZA), 2021).

Além da propriedade de peneiramento molecular, esse material possui importância peculiar como catalisador ácido, e sua atividade catalítica está intimamente relacionada com o número e com o tipo de sítios ácidos (Bronsted e/ou Lewis) existentes nas estruturas desse sólido (Macedo, 2007).

Desde o início dos estudos dessa classe de materiais já foram descobertos diversos tipos de estruturas zeolíticas. Segundo o Atlas of Zeolite Framework Types, feito pela Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas foram relatadas até setembro de 2020, a existência de 253 tipos de estruturas zeolíticas (IZA, 2021).

A atividade catalítica que esses materiais apresentam não está apenas relacionada com a quantidade de sítios ácidos e sua natureza, mas também com a força ácida destes sítios. Normalmente eles não possuem uma única classe de sítios, mas exibem uma larga distribuição de força ácida, resultando da não homogeneidade na composição, como também da existência de defeitos estruturais e diferentes topologias para a localização do sítio (Gonçalves, 2006).

2.2. SÍNTESE DO ALUMINOSFOSFATO ($ALPO_4$)

Desde a descoberta dos materiais aluminofosfáticos AlPO^s pelos pesquisadores da Union Carbide, diversos esforços vêm sendo realizados no sentido de conseguir um método de síntese, que favoreça a incorporação do silício na rede dos AlPO^s, principalmente nos sítios ocupados pelo átomo de fósforo, que são responsáveis pela acidez dos catalisadores silicoaluminofosfáticos (Wilson, Lok e Flanigem, 1982).

O método hidrotérmico é amplamente utilizado para a síntese de sistemas cristalinos, especificamente, os materiais zeolíticos. Este processo de cristalização ocorre a temperaturas elevadas no meio aquoso. A maioria das fases cristalinas que se obtém em condições hidrotérmicas, sob pressão autógena, é metaestável. Se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras (Domingos, 1999).

O SAPO-5 é versátil nos seus métodos de preparação, que torna este material satisfatório para desenvolvimento de novas alternativas de síntese, e assim, permitir o direcionamento de sua preparação, na procura de um material, que proporcione maiores vantagens na sua utilização como catalisador. Em 1984 a Mobil Oil desenvolveu uma nova rota de síntese que apresentou resultados mais eficientes quanto à acidez do material, do que o método tradicional, o qual utiliza um sistema monofásico aquoso. Esta nova rota foi chamada de síntese em sistema bifásico e baseia-se na cristalização de materiais tipo silicoaluminofosfato (SAPO) a partir de uma mistura reacional que contêm duas fases líquidas imiscíveis, uma fase sendo aquosa e a outra orgânica (Lok *et al*.,1984).

A importância deste método de cristalização baseia-se na incorporação dosificada, do silício, presente na fase orgânica em direção a fase aquosa. Desta maneira, consegue-se manter uma concentração baixa do silício durante todo o processo de cristalização, levando a uma diminuição da formação de ligações Si-O-Si (Wilson, Lok e Flanigen, 1982).

A síntese de SAPO-5 vem sendo estudada por Lopez *et al*. (2000) utilizando três teores de silício. E, por meio da análise de TPD de NH_3 foi mostrado que a acidez total aumentou com a razão SiO_2/Al_2O_3 (SAR). Observaram que na amostra com maior teor de silício, ocorreu mais de um tipo de mecanismo de incorporação do silício, SM2 e SM2+ SM3. Essas amostras também foram analisadas por infravermelho de piridina para identificar os sítios de Bronstede Lewis. Estes autores também verificaram que a quantidade de sítios de Bronsted aumentou com o teor de silício nas temperaturas de dessorção de 443°C (0,72 a 1,27) e 623°C (0,71 a 0,90), enquanto apenas amostra com menor teor de silício apresentou sítios de Lewis nas três temperaturas de dessorção de piridina.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ACIDEZ DE CATALISADORES

Um dos principais desafios para a avaliação da acidez em sólidos resume-se na busca de uma escala simples e representativa para sua caracterização. Enquanto nos sistemas líquidos é relativamente fácil estabelecer um padrão para a acidez, como pKa, ou a escala de Hammett (H0) ou atividade (aH^+), o mesmo não acontece com as superfícies sólidas, porque são usualmente complexas, podendo promover vários tipos de interações ácido-base (Vieira, 2011).

Em um catalisador sólido podem coexistir sítios ácidos de diferentes forças, seja de Bronsted ou de Lewis, e com densidades de distribuição variadas. Portanto, não existe um modelo simples que forneça um valor representativo para a caracterização e entendimento da acidez no sólido. No entanto, existem diversas técnicas capazes de qualificar e quantificar os sítios ácidos.

Entre as técnicas de medida da densidade de sítios ácidos, as mais importantes são os métodos de dessorção térmica programada (Dessorção Térmica Programada-TPD), utilizando tipicamente moléculas sondas básica quimissorvidas, como aminas ou amónia.

Uma outra técnica muito importante é o infravermelho por adsorção de piridina. A piridina tem sido a molécula sonda mais estudada, uma vez que esta espécie permite a distinção entre sítios de Bronsted que gera o íon piridínio (PyH^+) após a adsorção, bem como sítios ácidos fortes e fracos de Lewis (Pi:L), isto é, grupos que interagem com a piridina pela doação de par eletrônico e por pontes de hidrogénio, respectivamente. A possibilidade de diferenciação entre os sítios ácidos torna esta técnica muito útil no estudo do potencial catalítico do material, tanto em termos de acessibilidade aos sítios como em relação a sua estabilidade térmica (Chakraborty e Viswanathan, 1999).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DO SAPO-5

Os reagentes utilizados na síntese dos catalisadores estão apresentados Tabela 1.

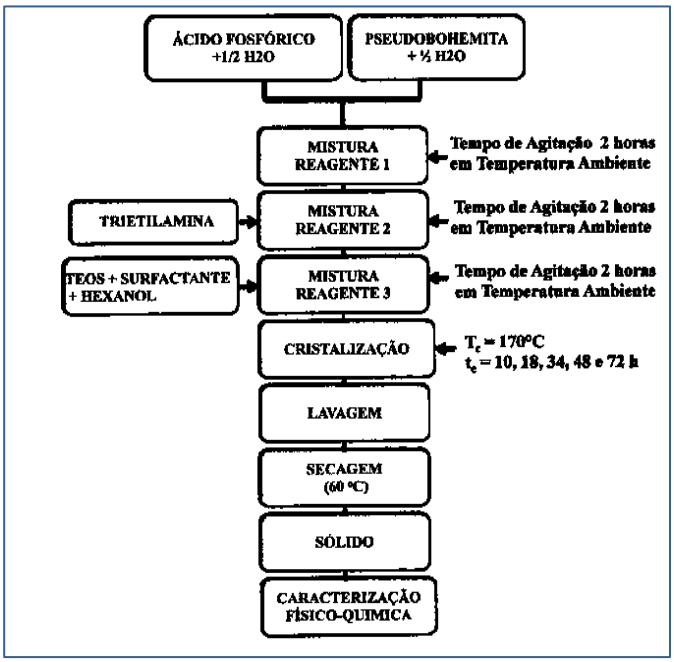
Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese do SAPO-5.

Reagente	Fórmula Química	Massa molar ($g.mol^{-1}$)	Pureza (%)	Fabricante
Ácido ortofosfórico	H_3PO_4	97,98	85	Merck
Pseudoboemita	$Al(OH)_3$	78,00	80	Conrea
Tetraetilortossilicato (TEOS)	$C_2H_5O_4Si$	208,33	98	Merck
Trietilamina	$(C_2H_5)_3N$	101,19	99	Aldrich
Hexanol	$C_6H_{13}OH$	102,18	98	Fluka
Brometo de hexadecilmetilamônio	$C_{19}H_{12}NBr^-$	364,46	97	Fluka

3.2. SÍNTESE DO SAPO-5 EM MEIO BIFÁSICO EM PRESENÇA DE SURFACTANTE COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES

As amostras foram sintetizadas com razões molares SiO_2/Al_2O_3(SAR) = 0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40, pelo método hidrotérmico. O fluxograma de síntese está apresentado na Figura 4.

Figura 4. Fluxograma de síntese hidrotérmica dos catalisadores S010, S020, S025, S030, S035 e S040.



3.2.1. COMPOSIÇÃO MOLAR DA MISTURA REACIONAL

As misturas reacionais utilizadas nas sínteses do SAPO-5 seguiram a seguinte composição química.

x SiO_2: P_2O_5; Al_2O_3: 1,40$(C_2H_5)_3N$: 0,072CTMARBr: 4,40 $C_6H_{13}OH$: 40H_2O

Onde: x: representa o teor molar de silício no gel de síntese e os valores estudados foram de 0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40.

3.2.2. PREPARAÇÃO DA MISTURA REACIONAL

A síntese do SAPO-5 baseou-se no procedimento descrito por Urbina (1997) com algumas modificações (Rodrigues,2014).

O processo de síntese iniciou-se com a adição da metade da água do sistema a um béquer contendo pseudoboemita (fonte de alumínio) e após sua dispersão adicionou-se o ácido ortofosfórico (fonte de fósforo) previamente diluído com o restante da água, mantendo o sistema sob agitação durante 2 horas.

Passado esse tempo, adicionou-se a trietilamina (direcionador da estrutura) à mistura, permanecendo por mais 2 horas sob agitação. Em seguida, adicionou-se uma solução preparada pela dissolução de tetraetilortosilicato (fonte de silício) e brometo de hexadeciltrimetilamônio (surfactante) em n-hexanol, mantendo o sistema sob agitação por mais 2 horas. Após este período o gel foi colocado em copos de teflon e estes acondicionados dentro de autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa para cristalização a temperatura de 170°C, sendo retirados após os tempos de cristalização de 10, 18, 34, 48, e 72 horas. O sólido obtido foi centrifugado, lavado com água destilada até

alcançar pH neutro e colocado para secar a uma temperatura de 60°C. Em seguida foi submetido à análise por difração de raios X para identificação da fase AFI.

3.2.3. NOMENCLATURA USADA PARA IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO CATALISADOR

As amostras sintetizadas foram identificadas de acordo com teor de silício adicionado na mistura reacional, de acordo com o descrito na Tabela 2.

As amostras listadas foram caracterizadas por diferentes razões molares de SiO_2/Al_2O_3 (SAR), variando de 0,10 a 0,40. Esta variação foi fundamental para a análise comparativa dos resultados, conforme seções subsequentes.

Tabela 2. Nomeação das amostras do catalisado com razão molar SiO_2/Al_2O_3 (SAR).

Código da Amostra	Razão Molar SiO_2/Al_2O_3 (SAR)
S010	0,10
S020	0,20
S025	0,25
S030	0,30
S035	0,35
S040	0,40

3.3. OBTENÇÃO DA FORMA ÁCIDA DO SAPO-5

Após síntese, o SAPO-5 foi submetido ao processo de calcinação, para remoção do direcionador, a trietilamina, a qual pode estar compensando a carga negativa da estrutura e/ou ocluída nos canais do catalisador. A calcinação das amostras foi realizada em cadinhos de porcelana em mufla EDGCON 5P a uma taxa de aquecimento 10°C.min^{-1} desde a temperatura, ambiente até 450°C, com fluxo de N_2 de 160 mL.min^{-1}. Uma vez atingida esta temperatura as amostras permaneceram nestas condições por 1 hora. Após este período, o fluxo foi substituído por um fluxo de 160 mL.min $^{-1}$ de ar sintético. E, após atingir a temperatura de 550°C, as amostras permaneceram por 13 horas. As etapas de calcinação estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Etapas de calcinação dos catalisadores.

Temperatura(°C)	Gás utilizado	Objetivo
25 a 250	N_2	Desidratação da amostra
250 a 450	N_2	Remoção do direcionador ocluído nos canais
450 a 550	N_2	Remoção do direcionador compensando carga estrutural
550	Ar sintético	Queima do coque formado

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ

As amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040 foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) com objetivo de identificar a presença da fase AFI, grau de cristalinidade, parâmetros de rede e tamanho de cristalito.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas num equipamento da marca Shimadzu,. Foi utilizado o método do pó, compactando a amostra em lâmina de vidro, utilizando radiação CuK_{α}. A velocidade do goneômetro foi de 2º/min, com faixa de varredura 2θ de 5 a 45°. A cristalinidade relativa foi determinada mediante comparação das áreas sob os picos característicos do perfil de difração de cada fase com as de uma amostra padrão obtida pela fórmula: % Cristalinidade = $100*\sum A_{amostra}/\sum A_{padrão.}$ Para a determinação da cristalinidade relativa, a amostra padrão utilizada foi de Si = 0,40 com tempo de cristalização de 34 h e T= 170°C.

3.4.1.1. CRISTALINIDADE RELATIVA

Foi realizada a síntese do catalisador, variando-se os tempos de cristalização (10, 18, 34, 48 e 72 horas) para cada razão SiO_2/Al_2O_3 observado na Tabela 4. Os valores de cristalinidade relativa das amostras foram determinados a partir da relação da somatória das áreas sob os picos em torno de 2q; 28, 14,8; 19,7; 20,98 e 22.38°, sobre a somatória das áreas sob estes mesmos picos da amostra S040, considerada padrão, por ser a mais cristalina com o tempo de cristalização de 34 h e T= 170°C. Assim optou-se por construir curvas de cristalização a partir das quais se pode verificar o tempo de cristalização mais satisfatório para cada razão sendo, portanto, considerado como o tempo ideal de síntese para as amostras a serem caracterizadas. Para as razões Si02/Al203 = 0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 e 0,40 os tempos de cristalização foram de 18, 48, 48, 48, 72 e 34 horas, respectivamente. Nesta etapa foram preparados 30 catalisadores. Para o cálculo da cristalinidade relativa foi utilizada a Equação 1 (Saavedra, 1995).

$$\%C = 100 * \frac{\sum(áreas)amostra}{\sum(áreas)padrão} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Tabela 4- Tempo de cristalização e teor de silício.

(SiO_2/Al_2O_3) teórica (SAR)	Tempo de cristalização (hora)				
	10	18	34	48	72
0,10	x	x	x	x	x
0,20	x	x	x	x	x
0,25	x	x	x	x	x
0,30	x	x	x	x	x
0,35	x	x	x	x	x
0,40	x	x	x	x	x

3.4.1.2. TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO

O cálculo do tamanho do cristalito foi realizado a partir da difração de raios X, utilizando o quartzo como padrão interno e a Equação 2 (Cullity, 1967). A Equação de Scherer foi utilizada admitindo-se que os cristais a serem analisados encontram-se livres

de tensão e defeitos, de modo que o alargamento do pico seja devido somente ao tamanho dos cristais.

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Em que:

D: Tamanho médio do cristalito.

λ: Comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada.

θ: Ângulo de difração.

β: Largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela Equação 3. Neste caso foi utilizado o pico de difração do plano (2 1 1) da fase AFI, com valor aproximado de 29 de 22,38°.

O cálculo da largura a meia altura do pico mais intenso foi realizado utilizando a Equação 3.

$$\beta^2 = B^2 + b^2 \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Em que:

B: Largura a meia altura do pico difratado da amostra; com intensidade 100%.

b: Largura à meia altura do pico 100% do padrão, quartzo, no presente caso. Em virtude da não idealidade do equipamento, se faz essa correção.

3.4.1.3. PARÂMETROS DE REDE E VOLUME DE CELA UNITÁRIA

Os parâmetros de célula unitária hexagonal "a" e "c" foram determinados a partir das reflexões dos planos (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0), (0 0 2), (2 1 1) e (2 1 0). As posições 29 e os índices (h k 1) foram dados de entrada para o programa Rede 93 de Santos, Ferreira Neto e Costa (1998), desenvolvido na UNESP-Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados. Calculados os parâmetros de rede (a e c) no caso da fase AFI, que possui simetria hexagonal, foi calculado o volume de célula unitária através da Equação 4 (Cullity, 1967).

$$V = 0{,}866a^2c \qquad \text{(Eq. 4)}$$

3.4.2. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE N_2

Para calcular a área superficial específica dos catalisadores S010, S025, S035e S040 foi utilizado o método Brumauer, Emmet, Teller (BET), por meio da adsorção física de nitrogênio, em diferentes pressões, à temperatura de 77K (temperatura do nitrogênio líquido). Após a adsorção foi realizada a dessorção, sendo possível, com isso, construir uma curva de adsorção/dessorção de N_2 que permitiu o cálculo do volume e a área de microporos pelo método t-plot (Lippens e Boer, 1965). O equipamento utilizado foi o Microeritics, Asap 2020 (Surface Area And Porosity Analyze). Todas as amostras foram previamente secas em estufa a 120°C e submetidas a um pré-tratamento no próprio equipamento que consistiu no aquecimento sob vácuo, a 300°C, durante 3 h.

3.4.3. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise de fluorescência de raios X foi utilizada para determinar o teor global dos elementos P, Al e Si constituintes do SAPO-5.

As amostras foram analisadas em equipamento da marca Shimadzu, modelo XRF-1800. Cada amostra foi analisada em ambiente de gás hélio (99,95%), incidindo raios X em uma célula, preparada com filme de polipropileno. Com auxílio das curvas de calibração desses elementos, o equipamento forneceu no fim de cada análise, o teor de P, Al e Si em cada uma das amostras.

3.4.4. ACIDEZ SUPERFICIAL

3.4.4.1. DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD – NH_3)

A estratégia experimental considerou 4 etapas: Experimento 1: secagem e limpeza da superfície sob fluxo de He (50 mL.min"1) por 5 e 10 minutos, respectivamente. Na secagem o sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 110°C, enquanto na limpeza da superfície o sistema foi aquecido de 110 a 500°C, seguido dos experimentos 2, 3 e 4 que correspondem à adsorção de 5 % NH_3 / He por 30 minutos. Após a adsorção o sistema foi aquecido até 110°C para retirar o material excedente e adsorvido fisicamente (Dessorção 1). Para o material desssorvido (Dessorção 2) entre 110 e 500°C, foram realizadas 3 diferentes rampas de temperatura (10, 15, 20°C.min^{-1}) que correspondem aos experimentos 2, 3 e 4, respectivamente. Para quantificar a fração de sítios ácidos fracos e fortes, realizou-se a decomposição das curvas de dessorção à temperatura programada de amônia, assumindo-se que os picos têm formatos de uma curva gaussiana. A área do pico de menor temperatura foi associada à acidez fraca, enquanto a área do pico de maior temperatura foi associada à acidez mais forte.

3.4.4.2. INFRAVERMELHO POR ADSORÇÃO DE PIRIDINA (IV)

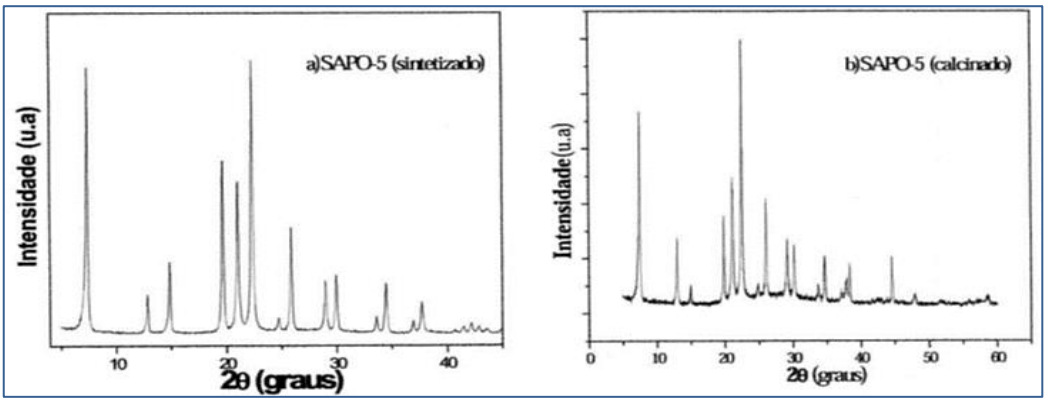
A acidez dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de infravermelho utilizando adsorção e dessorção de piridina a diferentes temperaturas num espectrofotômetro FT-IR Nicole, modelo Magna 760, utilizando detector DTGS-CsI. A janela utilizada foi fluoreto de cálcio e os espectros foram coletados com resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 64 scans. Para a quantificação de sítios ácidos de Bronsted e Lewis, as amostras, previamente calcinadas a 550°C, foram moídas até granulometria igual ou inferior a 0,044 mm (325 mesh), prensadas em forma de pastilhas auto-suportadas, com massa de 14 mg e diâmetro de 14 mm. Depois, foram submetidas a vácuo e aquecidas a 450°C por três horas para ativação da superfície. Em seguida as pastilhas foram resfriadas à temperatura ambiente e os espectros relativos ao pré-tratamento coletados. Efetuou-se a adsorção de piridina a partir de dosagens de 0,55 Torr direcionadas a cada pastilha por 5 minutos. A temperatura foi elevada a 150°C para a dessorção da piridina fississorvida na amostra, por duas horas. Depois, coletaram-se os espectros referentes à piridina adsorvida nas amostras, à temperatura ambiente. O procedimento foi repetido a 250°C e 350°C. Os valores de área das bandas foram determinados utilizando-se o "software" Ominic desenvolvido pela Nicolet.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na Figura 5 são apresentados os difratogramas de raios X, da amostra S040 sintetizada e calcinada, escolhida como padrão e, portanto, considerada como 100% cristalina.

Figura 5 - Difratogramas de raios-X da amostra mais cristalina S040 no tempo de cristalização de 34 horas a) sintetizada e b) calcinada.

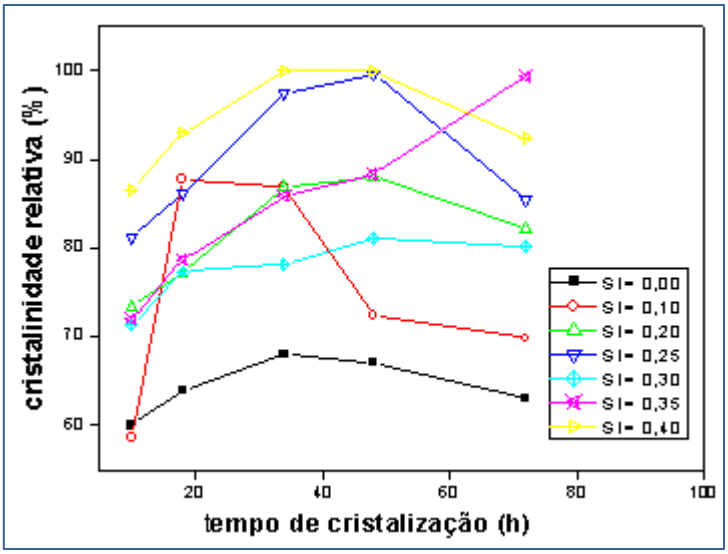


É possível observar que os difratogramas de raios X possuem picos nas regiões características da fase AFI (29 = 7,5°; 13,7°; 15,06°; 19,89°; 21,14°; 22.38°; 26,3°; 29,02°; 30,17°) com os difratogramas encontrados na literatura (Wilson, Lok e Flanigen, 1982).

Pode-se observar presença de picos estreitos e bem definidos, indicando que as amostras do catalisador são bastante cristalinas. Para a amostra calcinada pode-se constatar que embora haja inversão nas intensidades dos picos 26 = 13,7°; 15,06°; 19,89°; e 21,14°, a cristalinidade foi mantida. Não foram observados picos adicionais de outras fases cristalinas, indicando que as amostras foram sintetizadas com elevada pureza, indicando que o método de síntese empregado foi bastante efetivo para a obtenção do SAPO-5. Pode-se verificar que a posição e a intensidade dos picos de difração de raios X das amostras sintetizadas de SAPO-5 estão de acordo com os dados apresentados na literatura (Eswaramoorth; Lingappan (2004), relacionados com a estrutura AFI. Não foram observados picos adicionais de outras fases cristalinas, indicando que as amostras foram sintetizadas com alta pureza. Isso indica que o método de síntese hidrotérmico empregado foi bastante efetivo para a obtenção do SAPO-5.

Na Figura 6 pode-se observar as curvas de cristalização das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040, em função do teor de silício e do tempo de cristalização.

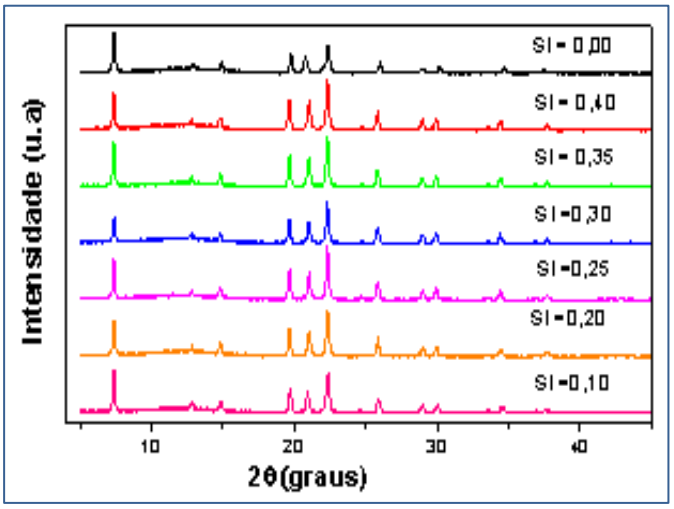
Figura 6. Curvas de cristalização das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040, em função do teor de silício e do tempo de cristalização.



Nota-se a amostra S010, cujo teor de silício foi a que apresentou menor, apresentou também o menor tempo de cristalização (18 horas). Isto era esperado, pois de acordo com Weida e Lechert (1990) o aumento no teor de silício na mistura reacional produz um aumento no período de indução, o qual por sua vez, provoca um aumento no tempo de cristalização. No entanto, observou-se que a amostra S035 foi a que apresentou maior tempo de cristalização 72 horas e não a amostra S040 que por sua vez apresentou maior cristalinidade no tempo de cristalização de 34 horas.

De forma geral, à medida que o silício é incorporado na mistura reacional ocorre aumento da cristalinidade Urbina (1997) em seu trabalho de síntese de SAPO-5 em meio bifásico em presença de surfactante, reportou um ligeiro aumento da cristalinidade do SAPO-5 somente entre os valores compreendidos entre 0 e 0,5, possivelmente indicando o alcance do chamado "valor crítico" de incorporação de silício Weyda e Lecher (1995); Young e Davis (1998), o que se pode detectar que aumentando o teor de silício no gel de síntese acima desta faixa, ocorre uma diminuição da cristalinidade do material. Em geral, pode-se detectar que à medida em que aumenta o teor de silício surge à necessidade de um aumento substancial no tempo de cristalização para a obtenção de amostras mais cristalinas. Isto é concordante com resultados apresentados por Agundez *et al*. (1998), que em suas pesquisas utilizaram o meio bifásico na síntese de VPI-5(Si) e SAPO-11 na presença de surfactante.

Figura 7. Difratogramas de raios X das amostras de SAPO-5 em função do teor de silício.



Na Figura7 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com Si=0,00; Si=0,10; Si=0,20; Si=0,25; Si=0,30; Si=0,35; e Si=0,40. Para as amostras com adição de silício na mistura reacional, pode-se observar um deslocamento do ângulo de Bragg, um forte indício que ocorreu com sucesso à incorporação do Si na rede. Ainda pode-se detectar que a intensidade dos picos da amostra Si = 0,00 é menor do que as amostras sintetizadas com os diferentes teores de Si, ou seja, a amostra com Si=0,00 é menos cristalina.

4.1.1. PARÂMETROS ESTRUTURAIS DO SAPO-5

Os parâmetros de rede, os tamanhos dos cristalitos e largura a meia altura das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040 foram obtidos da análise por difratometria de raios X, cujos dados estão apresentados na Tabela 5.

É possível verificar que o crescimento de cristalito é acompanhado pelo aumento da cristalinidade, como também a largura a meia altura (FWHM) correlaciona inversamente com tamanho de cristalito. Isto indica uma diminuição no alargamento dos picos de difração, os quais representam tamanhos de cristalitos maiores, indicando uma menor quantidade de defeitos estruturais, consequentemente um aumento na organização a longo alcance do material, que é confirmado pelos difratogramas apresentados na Figura 7. Esses resultados são condizentes com a teoria da difração a qual anuncia que os picos de difração são bastante estreitos para um material cristalino, consistindo de cristalitos suficientemente grandes e livres de tensões (Markovic, Fowler e Tung, 2004).

Tabela 5. Propriedades físico-químicas das amostras S010, S020, S025, S030, S035 e S040.

Amostra	SiO_2/Al_2O_3 (Teórico)	SAR FRX (%)	Crist. Relativa (%)	a(Å)*	c(Å)*	V(Å³) **	TC*** (nm)	FWHM**** (graus)
S010	0,10	0,132	78	13,589	8,40	1343,3	nd	nd
S020	0,20	0,222	88	13,609	8,41	1348,8	38,46	0,2218
S025	0,25	0,291	99	13,639	8,45	1361,2	51,15	0,2014
S030	0,30	0,292	80	13,689	8,42	1366,9	36,25	0,2576
S035	0,35	0,410	98	13,679	8,43	1366,0	49,31	0,2180
S040	0,40	0,386	100	13,758	8,44	1383,5	53,83	0,1926

*Determinado pelo método "t-plot" GREGG e SING, 1982. **Calculado a partir da isoterma de dessorção a P/P_0 = 0,978.

Também é possível verificar que a substituição de diferentes teores de silício nos alumino fosfatos ($AlPO_4$) leva a um discreto aumento dos parâmetros de rede, em particular o "a" e consequentemente, um aumento nos volumes de celas. Esses resultados estão coerentes com os valores encontrados na literatura (Lopez *et al*., 2000; Adeola *et al*., 2000). Este comportamento está de acordo com o mecanismo SM2 em que ocorre a substituição da ligação mais curta (0,154 nm) P-0 nos tetraedros por uma ligação maior (0,161 nm) Si-O conduzindo uma cela unitária maior. Por outro lado, em virtude da variação observada nos parâmetros de rede em função dos teores de silício, pode-se sugerir que a substituição do silício, ocorreu por mais de um modelo (SM2+MS3).

4.2. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N_2)

As propriedades texturais das amostras S010, S025, S035 e S040 foram obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K, conforme apresentado na Tabela 6. Foram escolhidas para esta análise as amostras S025, S035, e S040 pela maior cristalinidade apresentada, e a S010 por ter sido o menor teor de silício utilizado na síntese.

Por meio de dados obtidos é possível verificar que as amostras S025 e S040 foram as que apresentaram maiores áreas específicas BET, tendo a amostra S025 alcançado a uma maior área e volume de microporos. Este fato indica que nestas amostras os reagentes provavelmente terão uma maior acessibilidade à superfície cataliticamente ativa, consequentemente, serão mais efetivas na reação de craqueamento.

Tabela 6. Propriedades texturais das amostras S010, S025, S035 e S040.

Amostra	SiO_2/Al_2O_3 (Teórico)	SAR FRX	BET** (m^2/g)	Área superficial externa (m^2/g)*	Área de microporo (m^2/g)*	Volume de microporo (cm^3/g)*	Volume total de poros
S010	0,10	0,132	246,5	50,58	195,8	0,091	0,20
S025	0,25	0,291	253,5	43,13	210,4	0,098	0,15
S035	0,35	0,410	190,5	42,41	148,1	0,070	0,12
S040	0,40	0,386	249,7	58,60	191,1	0,089	0,17

*Determinado pelo método "t-plot" GREGG e SING, 1982. **Calculado a partir da isoterma de dessorção a P/P_0 = 0,978.

4.3. ANÁLISE QUÍMICA

As composições químicas das amostras de SAPO-5, mostrada na Tabela foram determinadas por fluorência de raios X e por ressonância magnética nuclear de ^{27}Al, ^{31}P e ^{29}Si, e apresentadas na Tabela 7.

Pode-se observar pela razão Si/Al (silício/alumínio) que o silício foi incorporado ao sólido, e que todas as amostras apresentam um excesso de alumínio sobre o fósforo, como é revelado pela razão P/Al de rede, que foi menor que 1,0, significando que o silício preferencialmente substituiu os átomos de fósforo.

Tabela 7. Composição química das amostras de SAPO-5.

Amostra	SiO_2/Al_2O_3 (Teórico)	SAR FRX (%)	Si/Al (RMN)	P/Al_{rede}
S010	0,10	0,132	0,102	0,375
S020	0,20	0,222	0,167	0,287
S025	0,25	0,291	0,335	0,290
S030	0,30	0,292	0,286	0,313
S035	0,35	0,410	0,357	0,300
S040	0,40	0,386	0,390	0,359

4.4. ACIDEZ SUPERFICIAL

4.4.1. DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA- TPD-NH_3

Estas análises foram realizadas nas amostras S025 e S035 por terem sido estas as mais cristalinas e na amostra S010 por ter sido o menor teor de silício utilizado no gel de síntese. Os resultados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Acidez total e força ácida das amostras S010, S025 e S035.

Acidez (mmoles NH_3/g catalisador) – TPD de NH_3				
Amostra	**(SAR) (%)**	Sítios ácidos fracos (100 - 250 °C)	Sítios ácidos médios (250-420 °C)	Acidez total
S010	0,132	0,18	0,018	0,27
S025	0,291	0,36	0,068	0,43
S040	0,386	0,21	0,19	0,40

A partir das curvas das TPD-NH_3 das amostras S010, S025, S035, foi calculado com base no trabalho Rodrigues (2014) os seus respectivos valores de acidez, qual se observa a presença maior de sítios ácidos fracos para as amostras analisadas. Esta observação é confirmada pela análise RMN de ^{29}Si utilizada por Rodrigues (2014) para verificar em quais ambientes químicos se encontram os átomos de P, Al e Si, sendo que a maior parte do silício é incorporada na rede via mecanismo SM2 que forma sítios com configuração Si (4Al), o qual está relacionado a sítios fracos.

4.4.2. INFRAVERMELHO POR ADSORÇÃO POR ADSORÇÃO DE PIRIDINA

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da adsorção de piridina monitorada por espectroscopia de absorção no infravermelho. Esta análise foi realizada nas amostras S025 e S040 por terem sido estas as mais cristalinas e na amostra S010 por ter sido o menor teor de silício utilizado no gel de síntese.

Tabela 9. Acidez das amostras S010, S025 e S040 obtida por adsorção de piridina.

Acidez(μmol NH_3 g^{-1})							
Amostra	**(SAR) (%)**	**Brönsted**			**Lewis**		
		150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C
S010	0,132	1,3	1,1	0,3	0,6	0,6	0,5
S025	0,291	2,3	1,9	0,3	1,5	1,2	0,7
S040	0,386	2,9	2,5	1,2	1,4	1,3	1,1

Tem-se então, dentre as amostras analisadas, a S040 foi a que apresentou maior quantidade de sítios de Bronsted e Lewis nas três temperaturas. Os resultados obtidos para todas as mostras concordam com a análise de TPD de NH_3 apresentados na Tabela 8 em que o maior percentual de amônia dessorvida está concentrada na região denominada de sítios ácidos fracos.

5. CONCLUSÕES

- As análises de difração de raios X indicam que as amostras de SAPO-5 possuem alto grau de cristalinidade, isentas de fase amorfa. Estes dados evidenciam que o método empregado na pesquisa é eficiente para a síntese do catalisador, SAPO-5 na forma pura.
- A amostra S040 com razão molar 0,40, foi tomada como padrão, representando 100% de silício, com um tempo de cristalização de 34 horas.
- Para os diversos teores de silício estudados, em geral, à medida em que foi incorporado, ocorreu o aumento da cristalinidade, além disso, o incremento do teor de silício favoreceu um aumento substancial no tempo de cristalização para a obtenção de amostras mais cristalinas.
- Os dados da composição química, obtidos por FRX, indicam que o silício foi incorporado no sólido, e também houve substituição do átomo de alumínio.
- A técnica TPD de NH_3 indicou para todas as amostras a presença de dois sítios ácidos, um mais forte, e outro mais fraco, como também constatou a maior presença de sítios ácidos fracos para todas as amostras analisadas.
- Com base nesse estudo, o silicoaluminosfosfato, SAPO-5, apresenta propriedades físico-químicas, texturais e acidez de grande relevância, como catalisador na aplicação da catálise heterogênea.

REFERÊNCIAS

[1] ARAÚJO, A. S. Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares. In: Escola de Catálise**,** p. 87**-**88, Aracajú, 2006.

[2] AGUNDEZ, J.; BLASCO, T.; PEREZ-PARIENTE, J.; SASTRE, E.Preparación, Caracterizacion y Propriedades Catalíticas Del SAPO-11 sintetizado em presencia de Surfactantes, XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba, Argentina, 1998.

[3] ADEOLA, F. O.; JOHN, D.; JOHN, D.; PATRICK, J. O.; AMEER, N. Synthesis and properties of SAPO-5 molecular sieves, Silicon incorporation into the framework. **Journal.of the Chemical Society** Faraday Transactions, v. 88, p. 105-112, 2000.

[4] BENVINDO, F. S. Síntese e Caracterização de peneiras Moleculares do Tipo SAPO-34 e MeAPSO-34, ano 2006, 41f. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, Seropédica-RJ, 2006. BARTHOMEUF, D. Topological model for the compared acidity of SAPOs and Si Al zeolites. **Zeolites,** v.14, p. 394-401, 1994.

[5] BLASCO, T.; CORMA, A.; MARINEZ-TRIGUERO, J. Hidrothermal stabilization of ZSM- 5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. **Journal of Catalysis**, v. 237, p. 267 - 277, 2006.

[6] CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffaction, 2ed. New York, USA, Addison-WesleyPublishingCompany Co, p. 555, 1967.

[7] CHAKRABORTY, B.; VISWANATHAN, B. Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption. **Catalysis Today**, v. 49 p. 253-260, 1999.

[8] DINIZ, J. C. **Substituição isomórfica de silício em aluminofosfato com estrutura AEL.** 2000. 90f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

[9] DOMINGOS, T. B. **Isomerização do meta-xileno sobre catalisador composto de SAPO Ll HZSM-5.** 1999. 101f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.

[10] DUMONT, N.; GABELICA, Z.; DEROUANE, E. G.; DI RENZO, F. Comparative investigation of different synthesis procedures leading to SAPO-40. **Microporous Materials,** v. 3, n. 1-2, p. 71-84, 1994.

[11] DEL, VAL.; ALONSO, S. Sintesis y Caracterización Del Tamiz Molecular de Poro Grande VPI-5.Memoria de Licenciatura Universidad Autonoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Depto. De Quimica Inorganica, Madrid. Espanâ, 1999.

[12] ESWARAMOORTHI, I.; LINGAPPAN N, N. Ni-Pt Loaded silicoaluminophosphate molecular sieves for hydroisomerisation of n-heptane. **Journal of molecular catalysis A: Chemical** v**.** 218, p**.** 229-239, 2004.

[13] FRANCO GARRIDO, M. J; Sintese de Tamices Moleculares de Poro Grande. **Zeolitas y Zeotipos**, Tese de Doutorado 1993, 297f, Universidad Complutense de Madrid, 1993.

[14] FLANIGEN, E.; LOK, B.; PATTON, R.; WILSON, S. New developments in zeolite science and technology. **by Y. Murakami et al., Elsevier, Amsterdam**, p. 103, 1986.

[15] GONÇALVES, V. L. C. Acidez de Bronsted de sólidos ácidos: um estudo de correlação linear de energia livre para a troca H/D**.** 2006. 122f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

[16] GUISNET, M., RIBEIRO, F. R. Zeólitos: Um Nanomundo a Serviço da Catálise. Fundação Calouste Gulbenkian, p. 1**7,** Lisboa, 2004.

[17] HINO, M.; ARATA, K. Solid Catalyst Treated With Anion. 3 Reaction of Butane to Isobutane Catalyzed by Iron-Oxide Treated With Sulfate Ion, Solid Superacid Catalyst. **Chemistry Letters,** v. 1259, 1979.

[18] IZA-SC. Database of Disordered Zeolite Structures Disponível em: http://www.izatructure.org/databases/. Acessado em: 2 jul. 2024.

[19] LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.;FLANIGEN, E. M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class ofmicroporous crystalline inorganic solids. **Journal of American Chemical Society,** v.106, n. 20, p. 6092-6093, 1984.

[20] LOPEZ, C. M.; RODRIGUEZ, K.; MENDEZ, M., MONTES, A.; MACHADO, FJ. Influence of the silicon content upon the acidity and catalytic properties of AFI-like catalysts. Applied Catalysis A: v. 197, p.131-139, 2000.

[21] MARTENS, J. A.; VANBUTSELE, G.; JACOBS, P.; DENAYER, J.; OCAKOGLU, R.; BARON, G.; ARROYO, J. M.; THYBAUT, J.; MARIN, G. B. Evidences for pore mouth and key–lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites. **Catalysis Today,** v. 65, n. 2-4, p. 111-116, 2001.

[22] MAN, P. P.; BRIEND, M.; PELTRE, M. J.; LAMY, A.; BEAUNIER, P. E.; BARTHOMEUF, D. A. A topological model for the silicon incorporation in SAPO-37 molecular sieves: correlation with acidity and catalysis. Zeolites, v. 11, n. 6, p. 563-572, 1991.

[23] MARKOVIC, M.; FOWLER, B.O.; TUNG, M.S. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technolog,** v. 109, n. 6. p. 553-568, 2004.

[24] MACEDO, J. L. Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para a aplicação em catálise. 2007. 144f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007

[25] MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafio da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova,** v. 32, n. 2, 2009.

[26] MARTINS, F. A. R. Transformações na Interface do SAPO-34.2005.89f. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2005.

[27] PACHECO, C. M. A. **Síntese de olefinas leves a partir de metanol empregando peneiras moleculares.** 2011. 186f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

[28] RODRIGUES, D. P. Avaliação da Estabilidade Térmica do Bio - Óleo de Girassol obtido por Craqueamento Térmico e Termocatalítico:Síntese e Caracterização. 2014. 154f. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2014.

[29] SAAVEDRA, A. Difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, 2°. Curso Ibero-americano sobre Peneiras Moleculares. São Carlos, p.111-132, 1995.

[30] SEELAN, S.; SINHA, A. K. Crystallization and charctterization of high sílica silicoaluminophosphate SAPO-5. **Jounal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 215, n. 1-2, p. 149-152, 2004.

[31] URBINA, M. M. Síntese do silicoaluminofosfato, SAPO-5 em Meio Aquoso e Bifásico, sua Caracterização e Avaliação Catalítica. 1997. 225f. Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos, 1997.

[32] VIEIRA, S. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogéneos ácidos. 2011. 117f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais, 2011.

[33] WANG, L. J.; GUO, C.W.; YAN, S. R.; HUANG, X. D.; LI. Q. Z. High-silica SAPO-5 with preferred orientation: synthesis, characterization and catalytic applications. Microporous Mesoporous Materials v. 64, p. 63- 68, 2003.

[34] WILSON, S. T.; LOK, B. M.; FLANIGEM, E. M. Crystalline metallophosphate compositions. United States Patent **4310440,** 1982.

[35] WILSON, S.T.; LOK, B. M.; MESSING, C. A.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Synthesis of $ALPO_4$ Molecular Sieves. Procedings of the 6th. International Conference on Zeolite. (Reno), ed. D. OLSON, BISIO, BUTTERWORTHS, 97-109, Londres, 1983.

[36] WEYDA, H. E.; LECHERT, H.; The crystallization of silicoaluminophoshate with the structure-type SAPO-5. **Zeolites,** v.10, p. 251-259, 1995.

[37] YUAN, Y.; GUAN, B.; CHEN, J.; ZHUANG, Z.; ZHENG, C.; ZHOU, J.; SU, T.; ZHU, C.; GUO, J.; DANG, H.; ZHANG, Y.; HU, X.; ZHAO, S.; CHAO YI, XU, C.; XU, B.; ZENG, W.; HE, Y.; WEI, Z.; HUANG, Z. Research status and outlook of molecular sieve NH_3-SCR catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 554, 113846, 2024.

Capítulo 4

Transesterificação do óleo de algodão com catalisadores mesoporosos Al-MCM-41

Francisco de Assis Rodrigues Pereira
Maria Gardênnia da Fonseca
Maristela Alves da Silva

Resumo: As peneiras moleculares têm sido estudadas visando o processamento de triacilgliceróis para produção de biocombustíveis. Neste capítulo foi abordado o catalisador mesoporoso Al-MCM-41, para a transesterificação ácida heterogênea do óleo de algodão com etanol. Este material foi preparado com a razão molar Si/Al (25, 50, 75 e 100) e caracterizado por DRX, FTIR, TG/DTA e BET/BJH, validando a fase mesoporosa e estimando a acidez gerada pelo aumento de alumínio na estrutura do MCM-41. O teste catalítico foi realizado em reator PAAR 4843, com razão molar óleo:etanol de 1:9, 1,5% de catalisador, em 200 °C no tempo de 0-180 min, sendo o produto caracterizado por cromatografia gasosa e RMN de 1H e 13C. Pela cromatografia gasosa, observou-se que os catalisadores apresentaram perfis lineares para conversão em ésteres etílicos, sendo o Al-MCM-41 (Si/Al=50) mais ativo nas condições utilizadas, alcançando conversão de até 16%. Os resultados observados por GC-FID e RMN 1H foram corroborados pela análise térmica (TGA) e FTIR utilizados para avaliar a acidez de Brönsted, mostrando que o rendimento em FAEE tende a aumentar com o aumento da acidez dos catalisadores. Esses resultados, evidenciam que o catalisador preparado pode ser utilizado em reações catalíticas de conversão de óleo de algodão.

Palavras-chave: Aluminosilicatos; M41S; Óleos vegetais; Biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

A forma mais econômica e efetiva para produzir biodiesel é essencialmente via reação de transesterificação de triacilglicerídeos por um álcool de cadeia curta em presença de um catalisador (ácido, básico ou biocatalisador) (Osman *et. al.*, 2024). Nesse contexto, os catalisadores homogêneos, especialmente os básicos, são os que se apresentam com maior eficiência e são bastante estudados (Osman *et. al.*, 2024; Demirbas, 2009; Dias *et. al.*, 2008; Vicente *et. al.*, 2004). As desvantagens associadas aos catalisadores homogêneos básicos são a necessidade de matéria-prima com baixo teor de ácidos graxos livres, condições anidras para prevenir a formação de sabão, quantidade de águas residuais geradas durante a separação, limpeza do catalisador e produtos da reação (Nguyen *et. al.*, 2013). Catalisadores heterogêneos como óxidos metálicos, carbonatos, heteropoliácidos, estruturas orgânicas metálicas (MOFs), estruturas orgânicas covalentes (COFs) e peneiras moleculares são estudados como alternativa à substituição dos catalisadores homogêneos para a produção de biodiesel (Malek *et. al.*, 2024; Osman *et. al.*, 2024; Alba-Rubio *et. al.*, 2010; Olutoye e Hameed, 2013; Hamad *et. al.*, 2008).

O uso de peneiras moleculares para processamento de ácidos graxos, visando à produção de biocombustíveis, já ocorre há vários anos (Twaiq *et. al.*, 2003; Carmo Jr *et. al.*, 2009; Georgogianni *et. al.*, 2009). Os aluminosilicatos microporosos são bastante estudados, pois apresentam propriedades catalíticas apreciáveis, como alta estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área superficial, acidez de Brönsted e de Lewis, dentre outras. Entretanto, o diâmetro de poros e o consequente efeito de peneiramento molecular nesses materiais se mostram como uma das limitações para sua utilização no processamento de moléculas de alto peso molecular, pois este se dá predominantemente nos sítios ativos mais externos, o que acarreta num baixo rendimento da reação (Carmo Jr, 2009).

Nesse contexto, o uso de catalisadores mesoporosos, como a família M41S anunciada em 1992 pela *Mobil Oil Corporation*, tem se mostrado como uma alternativa para o processamento dessas moléculas, pois esse efeito estérico se torna minimizado devido ao largo diâmetro de poros, que se situam em torno de 20 a 100 Å (Carmo Jr *et. al.*, 2009; Georgogianni *et. al.*, 2009; Ng *et. al.*, 2007). Esta família de materiais é formada por três fases distintas. A primeira é uma fase hexagonal pertencente ao grupo espacial P6mm, denominada MCM-41, possuindo tamanho de poros uniforme e bem definido, com canais lineares construídos com uma matriz de sílica (Fasolo *et. al.*, 2006). A segunda é uma fase cúbica apresentando simetria Ia3d, denominada MCM-48. A terceira é uma fase lamelar instável, denominada MCM-50 (Fyfe e Fu, 1995). Uma limitação destes materiais é sua baixa atividade catalítica, por apresentarem uma estrutura de sílica quimicamente inerte. Visando, então, a aplicação catalítica de derivados M41S, surgiram várias pesquisas objetivando incorporar metais na estrutura, gerando um desbalanceamento de cargas e a necessidade de compensação iônica, o que influencia diretamente na acidez do material (Li *et. al.*, 2024; Savidha *et. al.*, 2004; Selvaraj *et. al.*, 2005; Kalita *et. al.*, 2007; Campos *et. al.*, 2009).

Peneiras moleculares do tipo Al-MCM-41 têm se destacado como catalisadores promissores na produção de biodiesel devido às suas propriedades estruturais e catalíticas. Com uma grande área superficial e um diâmetro de poros relativamente grande, essas peneiras mesoporosas permitem o processamento eficaz de moléculas maiores, como os triacilglicerídeos encontrados em óleos e gorduras. A incorporação de alumínio na estrutura da sílica proporciona sítios ativos ácidos, melhorando a atividade catalítica, tornando o Al-MCM-41 mais eficaz em reações de transesterificação. Além

disso, a estabilidade térmica e hidrotérmica torna esse material atraente para operações sob condições relativamente severas, aumentando a eficiência do processo e a qualidade do biodiesel produzido. Portanto, o uso de Al-MCM-41 é uma alternativa promissora aos catalisadores convencionais, contribuindo para processos mais sustentáveis e econômicos na produção de biocombustíveis.

Para apresentação deste capítulo, será abordada a síntese e caracterização da peneira molecular Al-MCM-41, preparada com diferentes razões molares Si/Al, visando a aplicação como catalisador heterogêneo na transesterificação etílica do óleo de algodão.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. BIODIESEL

O biodiesel, conforme definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), é um éster monoalquílico de ácidos graxos, derivado de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais. O termo "bio" ressalta sua origem biológica, diferenciando-o do diesel convencional.

Este biocombustível é renovável, biodegradável e ambientalmente amigável, sendo considerado uma alternativa ao diesel fóssil. Sua produção pode ser feita a partir de fontes vegetais ou animais, como óleos e gorduras. O processo de obtenção do biodiesel envolve a transesterificação de triglicerídeos com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, resultando em ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina como subproduto.

O uso de biodiesel tem ganhado relevância devido às suas vantagens ambientais, como a redução das emissões de gases de efeito estufa e a menor dependência de combustíveis fósseis. Além disso, o biodiesel pode ser utilizado em motores a diesel com pouca ou nenhuma modificação, sendo uma alternativa sustentável e eficiente para o setor de transporte.

2.1.1. PROPRIEDADES E ESPECIFICAÇÕES

O biodiesel possui propriedades físicas e químicas que o tornam uma alternativa eficiente ao diesel mineral. Ele se apresenta como um líquido claro, com tonalidade que vai do amarelo claro ao escuro. Segundo Yaakob *et. al.* (2013), suas propriedades físicas incluem um ponto de ebulição superior a 200 °C, ponto de fulgor entre 145 e 175 °C, faixa de destilação entre 195 e 325 °C e uma pressão de vapor (mm Hg a 22 °C) inferior a 5. É insolúvel em água, tem um odor suave de mofo ou sabão, é biodegradável e possui uma reatividade estável, embora deva-se evitar o contato com agentes oxidantes fortes.

Entre suas principais características estão a alta lubricidade, que contribui para a longevidade dos motores, e o elevado ponto de fulgor, que melhora sua segurança durante o armazenamento e transporte. Sua densidade e viscosidade são geralmente mais altas que as do diesel comum, o que garante uma combustão mais completa e eficiente. No entanto, a presença de oxigênio em sua composição química pode levar a uma maior estabilidade oxidativa em comparação aos combustíveis fósseis.

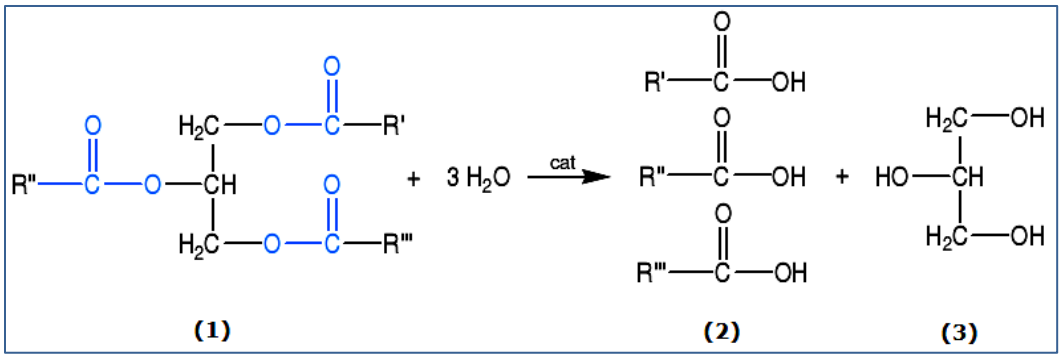
Candeia (2008) apresenta outras vantagens para o uso do biodiesel: (i) é não tóxico; (ii) ausência de enxofre e compostos aromáticos; (iii) elevado índice de cetano e consequentemente, elevado poder de autoignição e combustão; (iv) possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, promovendo uma combustão mais completa e a baixa emissão de resíduos para a atmosfera; (v) possui maior ponto de fulgor comparado ao diesel fóssil, sendo não inflamável nas condições normais de manuseio, transporte e armazenamento; e (vi) maior lubrificação do motor. Também foram mostradas algumas desvantagens do uso deste, como menor poder calorífico, cerca de 5% que o diesel convencional, e cristalização a baixas temperaturas.

Ao longo dos anos, a especificação do biodiesel tem passado por melhorias constantes, o que tem favorecido o ajuste da sua qualidade às condições do mercado brasileiro e sua conformidade com padrões internacionais, garantindo mais segurança e previsibilidade para os agentes do setor. Normas internacionais, como a ASTM D6751 e a EN 14214, estabelecem parâmetros rigorosos para garantir a qualidade do combustível, incluindo limites para o teor de água, impurezas, e estabilidade térmica, garantindo que o biodiesel atenda aos requisitos de desempenho e compatibilidade nos motores a diesel. No Brasil, a Resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023, estabelece os critérios para o biodiesel que será comercializado e misturado ao óleo diesel A.

2.1.2. MATÉRIAS-PRIMAS

Como matérias-primas para a produção de biodiesel citam-se os óleos vegetais ou animais, os óleos residuais e gordura animal. Quimicamente, os óleos e gorduras são ésteres de glicerol (glicerídeos, acilglicerídeos ou triacilglicerídeos). Portanto, o triacilglicerídeo é um éster formado a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol, conforme indicado na Figura 1.

Figura 1. Hidrólise de um triacilglicerídeo (1), produzindo ácidos graxos (2) e glicerol (3).



Fonte: (Garcia, 2006).

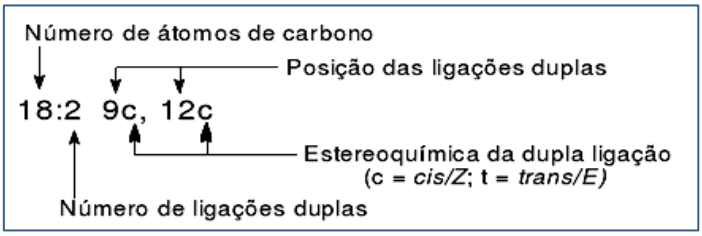
De acordo com a Tabela 1 pode-se observar os principais ácidos graxos constituintes dos triacilglicerídeos, dotados de 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, sendo que pela Figura 2 tem-se um esquema de como se dá a designação desses ácidos graxos (Garcia, 2006).

Tabela 1. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

FÓRMULA	C/I	NOME TRIVIAL	PF (°C)
Ácidos graxos saturados			
CH_3-$(CH_2)_2$-COOH	4:0	Butírico	-5,3
CH_3-$(CH_2)_4$-COOH	6:0	Capróico	-3,2
CH_3-$(CH_2)_6$-COOH	8:0	Caprílico	16,5
CH_3-$(CH_2)_8$-COOH	10:0	Cáprico	31
CH_3-$(CH_2)_{10}$-COOH	12:0	Láurico	45
CH_3-$(CH_2)_{12}$-COOH	14:0	Miristico	54
CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH	16:0	Palmítico	63
CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH	18:0	Esteárico	70
CH_3-$(CH_2)_{18}$-COOH	20:0	Araquídico	76,1
CH_3-$(CH_2)_{20}$-COOH	22:0	Behênico	80
Ácidos graxos insaturados			
$CH_3(CH_2)_3CH=CH-(CH_2)_7$-COOH	16:1(9)	Palmitoléico	32
$CH_3(CH_2)_3CH=CH-(CH_2)_7$-COOH	18:1(9)	Oléico	4
$CH_3(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7CO_2H$	18:2(9,12)	Linoléico	-5
$CH_3CH_2CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH\ (CH_2)_7CO_2H$	18:3(9,12,15)	Linolênico	-11

Fonte: (Santos, 2008).

Figura 2. Esquema de designação dos ácidos graxos.



Fonte: (Garcia, 2006).

Na Tabela 2 estão descritas diferentes oleaginosas com os seus respectivos teores de óleos. Observa-se que o algodão apresenta um teor de óleo equivalente ao da soja, sendo esta, por sua vez, considerada uma das principais oleaginosas no mercado mundial de óleo vegetal.

Tabela 2. Teor de óleo encontrado em algumas oleaginosas.

Oleaginosas	Teor de óleo (%)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Girassol	48-52
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: Adaptado de Tavares, 2009.

2.1.2.1.ALGODÃO

Segundo Ballaminut (2010), o algodoeiro é uma das principais plantas domesticadas pelo homem e considerada uma das mais antigas, pois os registros de seu uso datam de mais de 4.000 anos, sendo cultivada comercialmente em mais de 65 países. Existem dois tipos distintos de algodão cultivados no mundo: o arbóreo e o herbáceo. A espécie herbácea (*Gossypium hirsutum* L. raça *latifolium Hutch*) é uma entre as 50 espécies já classificadas e descritas do gênero *Gossypim*, em que 17 delas são endêmicas da Austrália, seis do Havaí, e uma do nordeste do Brasil. Na Figura 3 está ilustrado o capulho aberto do algodoeiro expondo as fibras brancas maduras, características de algodão herbáceo.

Figura 3. Imagem do algodão herbáceo.

Fonte: MAPA, 2022.

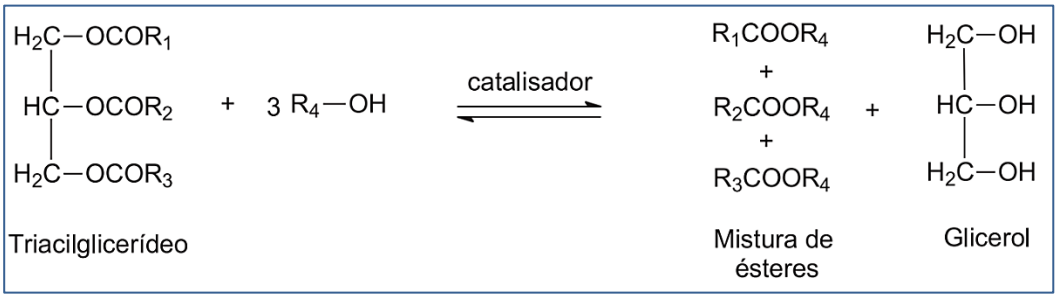
2.1.3. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

2.1.3.1. TRANSESTERIFICAÇÃO

Transesterificação se apresenta como fundamental para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, tornando-os adequados para uso em motores a diesel. A eficiência desse processo depende de diversos fatores, como o tipo de catalisador empregado, a pureza dos reagentes e as condições reacionais.

Quimicamente, a transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos. No contexto de biocombustíveis, a transesterificação é um processo químico amplamente utilizado na produção de biodiesel, onde triglicerídeos presentes em óleos e gorduras reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador. Esse processo resulta na formação de uma mistura de ésteres de ácidos graxos, que constituem o biodiesel, e glicerol (ou glicerina) como subproduto (Figura 4).

Figura 4. Equação geral para a transesterificação de um triacilglicerídeo.



Fonte: (Geris *et. al.*, 2007).

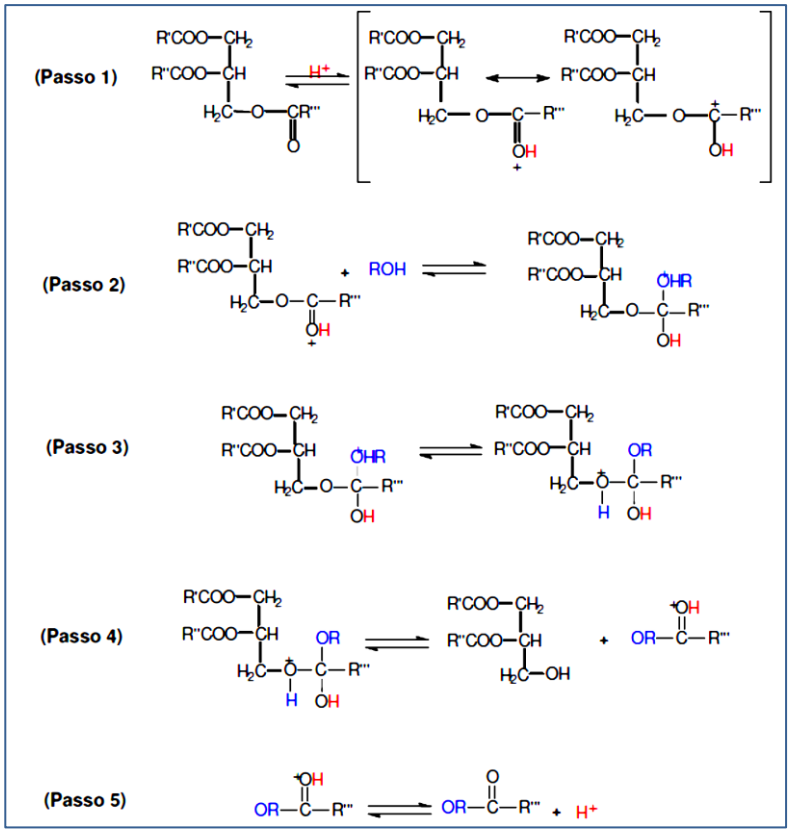
O álcool atua como um agente de transesterificação e pode ter até oito átomos de carbono em sua estrutura (Candeia, 2008). No caso do etanol, mesmo na forma anidra, o processo se torna mais complexo devido à dificuldade de separar o glicerol da mistura reacional. No entanto, o etanol apresenta vantagens ambientais, pois é obtido de uma fonte renovável. Além disso, seu uso no Brasil é economicamente vantajoso, considerando que o país possui amplo domínio sobre a tecnologia de produção desse biocombustível.

Apesar de ter como desvantagem uma alta toxicidade, o uso de metanol oferece várias vantagens, como a separação espontânea do glicerol; apresenta um processo mais simples; possui alto rendimento utilizando metóxidos ou hidróxidos de sódio ou potássio; e dado ao teor de umidade menor do que o etanol, previne a hidrólise do triacilglicerídeo e a formação de sabões.

Em relação ao uso do catalisador, a reação de transesterificação pode ser dada via rota homogênea ou heterogênea. Em termos de catálise homogênea, esta pode ser ácida, alcalina ou enzimática, sendo as duas primeiras mais comuns. A reação catalisada por ácidos de Brönsted, geralmente ácidos minerais como HCl e H_2SO_4, leva a altos rendimentos em ésteres, embora necessite de uma alta razão molar álcool/óleo, e possua o inconveniente de ser lenta, o que demanda longos períodos de síntese e altas

temperaturas. O mecanismo da reação por catálise ácida homogênea está descrito na Figura 5.

Figura 5. Mecanismo da reação de transesterificação ácida homogênea.

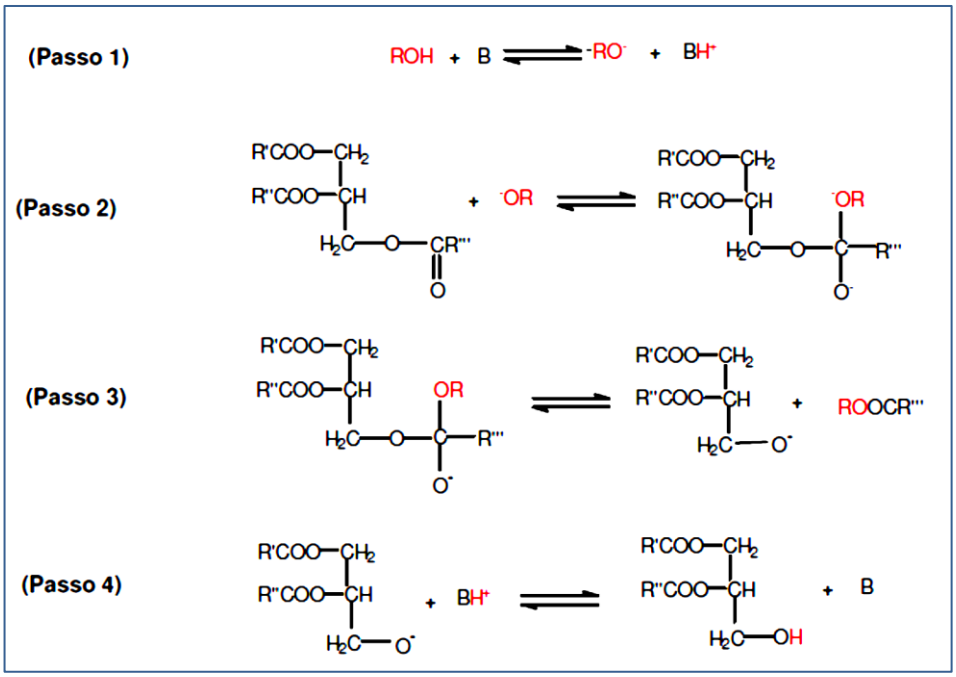


Fonte: (Garcia, 2006).

Segundo Garcia (2006), caso o sistema reacional catalisado por ácidos apresente água, uma possível reação paralela que pode ocorrer é a hidrólise dos triacilglicerídeos ou do éster formado, o que gera ácidos graxos, reduzindo a conversão em ésteres monoalquilas e aumentando, assim, a acidez do biodiesel.

Atualmente, a rota tecnológica predominante para a reação de transesterificação é a homogênea, fazendo-se uso de um catalisador alcalino (geralmente os hidróxidos de sódio ou potássio), pois é a que apresenta maior rapidez, simplicidade e eficiência (Osman *et. al.*, 2024). O mecanismo alcalino da formação de ésteres monoalquílicos pela transesterificação de triacilglicerídeos está descrito na Figura 6.

Figura 6. Mecanismo da reação de transesterificação alcalina homogênea.

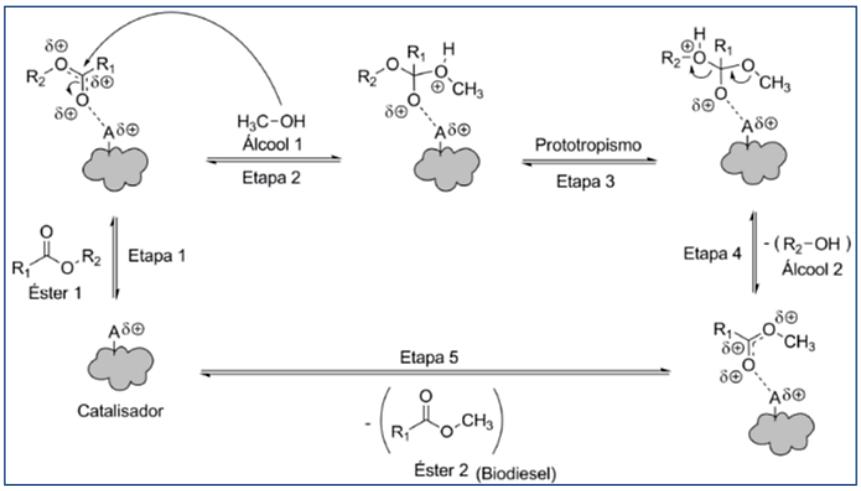


Fonte: (Garcia, 2006).

A reação de transesterificação de óleos vegetais em ambiente alcalino tem a desvantagem de gerar simultaneamente sabões, seja pela neutralização dos ácidos graxos livres ou pela saponificação dos triacilglicerídeos e/ou ésteres monoalquílicos produzidos. Essas reações paralelas são indesejáveis, pois reduzem o rendimento de ésteres e complicam o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel.

O mecanismo heterogêneo proposto para a transesterificação de triacilgliceróis se mostra análogo ao homogêneo, no entanto possui mais duas etapas que são: a adsorção da molécula graxa ou álcool sobre o sítio ativo do catalisador e a dessorção do éster monoalquila ou glicerol deste. Ao tratar de materiais porosos como suporte catalítico, deve-se considerar além do processo de adsorção/dessorção, as etapas referentes à difusão da matéria graxa e do éster monoalquila e glicerol formados, dos poros do catalisador. De acordo com o mecanismo proposto na Figura 7, inicialmente ocorre a adsorção no sítio ácido (A) pela molécula graxa (éster 1), o que ativa a carbonila deste, deixando-a susceptível ao ataque nucleofílico pelo álcool (álcool 1). Dessa interação, gera-se um intermediário tetraédrico, que devido ao efeito do prototropismo intermolecular, libera-se o grupo glicerínico (álcool 2). Por fim, tem-se a dessorção do monoalquil éster formado (éster 2) e a regeneração do catalisador.

Figura 7. Mecanismo da reação de transesterificação ácida heterogênea.



Fonte: Adaptado de Sales, 2009.

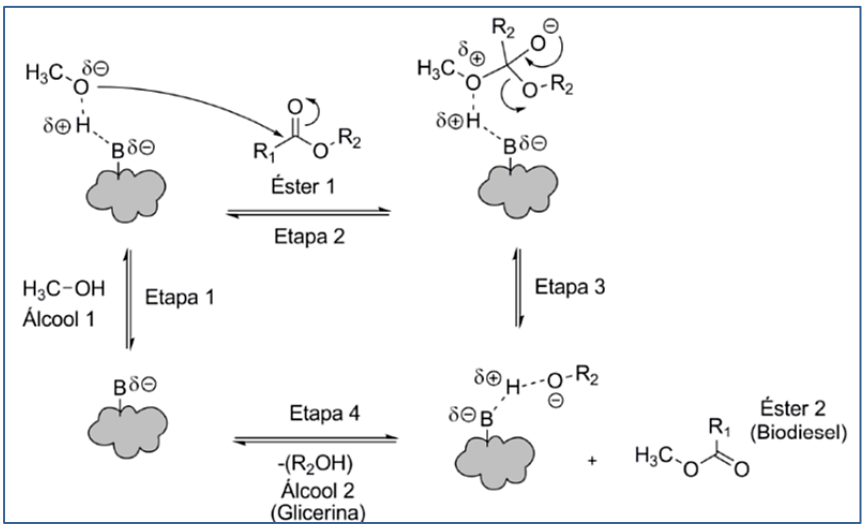
A: Sítio ácido na superfície do catalisador

R_1: Grupo alquil do ácido graxo

R_2: Grupo glicerínico do triglicerídeo

Já no mecanismo heterogêneo alcalino, proposto na Figura 8, a primeira etapa se dá pela geração do alcóxido por adsorção do álcool (álcool 1) no sítio básico (B), onde num segundo momento este ataca nucleofilicamente a carbonila da molécula graxa (éster 1), gerando o intermediário tetraédrico, que devido a sua instabilidade, libera o grupo éster (éster 2), restando a etapa de dessorção do grupo glicerínico (álcool 2) regenerando o catalisador.

Figura 8. Mecanismo da reação de transesterificação alcalina heterogênea.



Fonte: Adaptado de Sales, 2009.

B: Sítio básico na superfície do catalisador

R_1: Grupo alquil do ácido graxo

R_2: Grupo glicerínico do triglicerídeo

Helwani *et. al.* (2009) apresentaram uma comparação entre as diversas tecnologias utilizadas na produção de biodiesel, bem como as condições usadas no processo (Tabela 2).

Tabela 2. Comparação de diferentes tecnologias para a produção de biodiesel.

Variáveis	Catálise alcalina	Catálise ácida	Catálise enzimática	Alcoólise supercrítica	Catálise heterogênea
Temperatura de reação (°C)	60 - 70	55 - 80	30 - 40	239 - 385	180 - 220
Ácidos graxos livres (FFA)	Produtos saponificados	Ésteres	Ésteres metílicos	Ésteres	Não sensível
Presença de água	Interferência	Interferência	Não influencia	---	Não sensível
Rendimento de ésteres metílicos	Normal	Normal	Alto	---	Normal
Recuperação do glicerol	Difícil	Difícil	Fácil	---	Fácil
Purificação dos ésteres metílicos	Várias lavagens	Várias lavagens	Não	---	Fácil
Custo de produção do catalisador	Baixo	Baixo	Relativamente alto	Médio	Relativamente baixo

Fonte: Adaptado de Helwani *et. al.*, 2009.

Em relação à catálise heterogênea para a produção de biodiesel, diversos materiais sólidos podem ser utilizados como catalisadores. Zabeti *et. al.* (2009) apontam os óxidos metálicos (magnésio, cálcio, zircônio, titânio, entre outros), aluminas, silicatos e aluminosilicatos como os mais utilizados. Nessa classe de materiais sólidos, as peneiras moleculares mesoestruturadas como a SBA-15 e o MCM-41 funcionalizadas com óxidos e metais também são estudadas como catalisadores ácidos e básicos, pois se mostram interessantes para o processamento de moléculas complexas como os triacilglicerídeos devido ao tamanho de poros favorável e a uma elevada área superficial (Albuquerque, 2008; Lima, 2008; Georgogianni *et. al.*, 2009). Nesse capítulo, o enfoque foi dado na utilização de materiais do tipo MCM-41, em diversas composições, como catalisadores nas reações de esterificação e transesterificação.

Lima (2008) estudou a transesterificação etílica (óleo/etanol 1:9) da mistura dos óleos de algodão e milho por catálise básica com 2% de MCM-41 e 1% Mo/MCM-41, fazendo uso de dois sistemas: um com sistema de vidraria em refluxo a 70°C por 5 h, e outro num reator PAAR 4842 a 150°C por 2 h. Em ambos os sistemas reacionais, não houve conversão em ésteres etílicos, porém os teores de mono e diglicerídeos foram acrescidos quando utilizado 1-2 % Mo/MCM-41.

Georgogianni *et. al.* (2009) estudaram a metanólise do óleo canola com o catalisador básico Mg/MCM-41 a 1%, numa alta razão molar álcool/óleo de 275, utilizando um reator de vidro com refluxo a 60 °C e agitação mecânica de 600 rpm por 24 h ou via ultrassônica por 5 h. Esse estudo apresentou resultados com 85 e 89% em FAME, respectivamente, mostrando que o magnésio suportado na MCM-41 apresenta bons resultados nas condições utilizadas, embora se faça necessário uma quantidade extremamente elevada de metanol, o que representaria um alto custo numa produção industrial para obtenção do biodiesel e recuperação do álcool, além da necessidade de uma grande infraestrutura adequada à reação.

Em relação à catálise ácida com o Al-MCM-41, Pietre (2006) sintetizou o Al-MCM-41 com razão molar Si/Al de 20, onde sob condições de refluxo a uma temperatura de 65 °C, 1,5% do catalisador e razão molar óleo/álcool de 1:75, observou o rendimento em ésteres metílicos do ácido oleico por RMN ^{1}H, obtendo 10% em FAME.

Carmo *et. al.* (2008) analisaram a influência da razão Si/Al (8, 16 e 32) dos catalisadores de Al-MCM-41 na esterificação do ácido palmítico com metanol, etanol e isopropanol, utilizando 0,6% de catalisador e uma razão óleo/álcool de 1:60, num reator PAAR 4853 a 130 °C por 2 h sob agitação de 500 rpm. Neste estudo, os catalisadores apresentaram maiores conversões para o metanol, etanol e isopropanol, respectivamente. Em relação à razão Si/Al, foram observados os melhores rendimentos quando aumentado o teor de alumínio no material, ou seja, para menores valores de Si/Al. Deste modo, o catalisador Al-MCM-41 (Si/Al=8) se mostrou como o mais ativo com valores de conversão em 79%, 67%, e 59% utilizando metanol, etanol, e isopropanol, respectivamente.

Em seu estudo, Dehghani e Haghighi (2020) aprimoraram as propriedades catalíticas do MCM-41 pela incorporação de Zr em sua estrutura com diferentes razões molares Si/Zr. O material foi impregnado com cálcio usando impregnação convencional e sono-dispersão. As performances catalíticas das amostras bifuncionais foram testadas em reações de transesterificação e esterificação, sob condições operacionais constantes de 70 °C, razão mássica de metanol/óleo de 9 e 5% de catalisador. Os resultados mostraram uma melhora significativa na conversão de biodiesel com o aumento da quantidade de Zr nos catalisadores. Entre as amostras preparadas, a amostra sonificada de Ca/ZM-U (Si/Zr

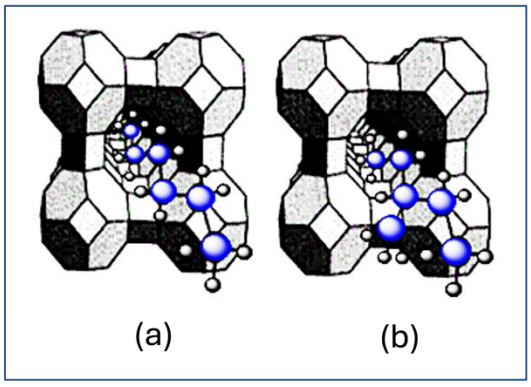
= 10) foi a mais eficiente para a produção de biodiesel, com 88,5% de conversão e uma excelente reutilização.

Recentemente, Mathimani et. al. (2023) incorporou diferentes teores de ZnO (10%, 20%, and 30%) na MCM-41 para a transesterificação metílica de óleo de pinhão-manso. Foi utilizada uma quantidade de catalisador variando de 10, 20 e 35% em massa e uma razão metanol/óleo de 10:1, 15:1, ou 20:1. Os perfis de rendimento em biodiesel foram similares para os catalisadores contendo 10 e 20% de ZnO, alcançando 71,3% para ZnO/MCM-41 (20%). Os autores verificaram que o rendimento é fortemente reduzido para o catalizador contendo ZnO (30%), se assemelhando ao resultado encontrado para a MCM-41 pura. Esse fato foi explicado como sendo devido ao mascaramento dos sítios ativos disponíveis pelo carregamento de ZnO.

2.2. PENEIRAS MOLECULARES

O conceito de peneira molecular só foi iniciado em 1932 por McBain (Flanigen, 1991), que as definiu como sólidos porosos capazes de adsorver moléculas seletivamente. A acessibilidade na superfície desses sólidos é delimitada em função do diâmetro de poros, daí o efeito do peneiramento molecular (Figura 9).

Figura 9. Moléculas lineares sendo adsorvidas pela zeólita A (*a*); impedimento estérico nos poros (*b*).



Fonte: Del Val Alonso, 1995.

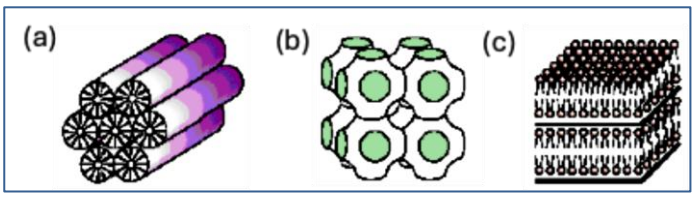
Entre a família dos materiais microporosos, tem-se as zeólitas, que são aluminosilicatos cristalinos obtidos na forma natural ou sintética. Esses aluminosilicatos possuem sistemas de microporos abertos com elevada área superficial e estabilidade térmica, dentre outras propriedades que lhes conferem uma diversidade de aplicações, tais como na adsorção e na catálise.

2.2.1. A FAMÍLIA M41S

De acordo com Beck *et. al. (*1992), no mesmo ano de sua publicação, a Mobil Oil Corporation desenvolveu uma nova classe de peneiras moleculares mesoporosas, em função da demanda por materiais com diâmetros de poros maiores que as zeólitas, onde

a designou M41S, sendo composta por três mesofases: hexagonal, cúbica e lamelar (Figura 10).

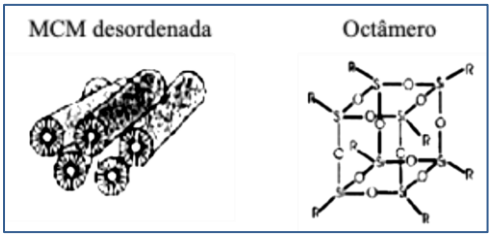
Figura 10. Representação da família M41S nas mesofases (a) hexagonal (MCM-41); cúbica (MCM-48); (c) lamelar (MCM-50).



Fonte: (Beck *et. al.*,1992; Kresge *et. al.*, 1992).

Segundo Castro (2009), outras mesofases, embora menos ordenadas e menos estáveis que as apresentadas anteriormente, também podem ser encontradas na família M41S, como a hexagonal desordenada (irregularidade no parâmetro hexagonal) e a do octâmero cúbico que possui caráter instável (Figura 11).

Figura 11. Representação das mesofases menos ordenadas e menos estáveis da família M41S.



Fonte: (Castro, 2009).

2.2.1.1. MCM-41

O MCM-41 é uma peneira molecular mesoestruturada, com estrutura de poros hexagonais composta por sílica (SiO_2). É conhecida por sua alta área de superfície específica e poros uniformemente distribuídos, o que a torna útil em aplicações como catálise, adsorção e separação. Seus poros têm dimensões nanométricas variando de 2 a 10 nm, uma boa estabilidade térmica, altos valores de volume de poro e área superficial (acima de 700 $m^2\ g^{-1}$), bem como uma maior acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros. Devido à sua estrutura ordenada e à grande área de superfície, a MCM-41 é desejável em processos industriais e de pesquisa para melhorar a eficiência de reações químicas e a purificação de substâncias.

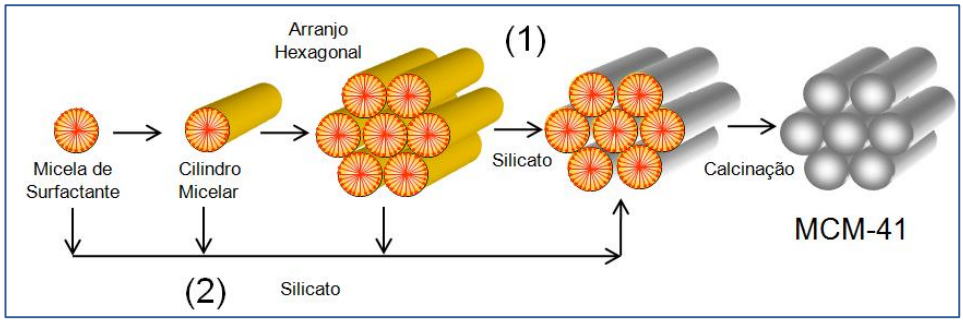
2.2.1.1.1. SÍNTESE E MECANISMOS DE FORMAÇÃO

A síntese de materiais mesoporosos é análoga a das zeólitas, sendo dependente da fonte de silício utilizada, natureza do surfactante, concentração dos reagentes, pH da

solução, temperatura, entre outras. A diferença entre a síntese dessas duas classes está no uso do direcionador estrutural, que no caso dos mesoporosos é o próprio surfactante.

Dois mecanismos típicos foram propostos (Beck *et. al.*, 1992), acompanhados por outras rotas modificadas (Zhao *et. al.*, 1998). O mecanismo de síntese proposto inicialmente é o LCT – Mecanismo do Direcionamento por Cristal Líquido, conforme rota 1 na Figura 12, em que as micelas de surfactante formadas se agrupam em tubos micelares servindo como suportes para a polimerização das espécies de silicato via interação eletrostática, gerando assim as paredes inorgânicas.

Figura 12. Possíveis caminhos para formação de peneiras moleculares mesoporosas (1) mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido do surfactante e (2) mecanismo iniciado pelo ânion silicato.

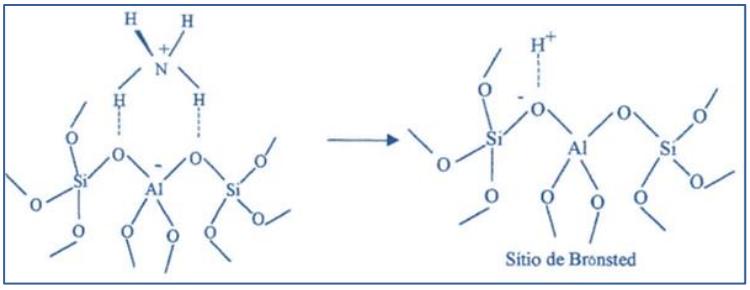


Fonte: Adaptado de Sousa, B., 2009.

2.2.1.1.2. GERAÇÃO DE SÍTIOS ATIVOS NA MCM-41

A silicalita pura - MCM-41 - possui atividade catalítica e estabilidade térmica limitadas. Podem ser gerados sítios ativos, a fim de se ter um material ativo cataliticamente (Sousa, 2009). Uma possibilidade está na incorporação de heteroátomos isomorficamente numa posição de silício. Quando essa substituição é realizada por um heteroátomo trivalente (M^{3+}), como o alumínio na Al-MCM-41 (Figura 13), é gerada uma densidade de carga negativa em torno dele, fazendo-se necessário um cátion de compensação extraestrutural. Quando um próton é utilizado como contraíon surge a acidez de Brönsted. Este sítio ácido pode ser representado como um grupo hidroxila em ponte ligando o alumínio e o silício.

Figura 13. Representação esquemática do sítio de Brönsted na Al-MCM-41.



Fonte: (Schuth, 1995).

O Al-MCM-41 pode ser sintetizado segundo uma ampla variedade de procedimentos, sendo que em todos é comum o uso de um agente direcionador de estrutura (geralmente uma amina ou sais de amônio quaternário), uma fonte de silício e outra de alumínio. O tamanho de poros é regido pela cadeia do direcionador usado, anexado ou não a moléculas expansivas auxiliares, como o metisileno. O tempo de síntese depende da temperatura de reação utilizada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR AL-MCM-41

A síntese da peneira molecular Al-MCM-41 seguiu a metodologia reportada por Ajaikumar e Pandurangan (2008). A composição molar da mistura resultante foi SiO_2: 0,2CTABr: xAl_2O_3: 0,48H_2SO_4: 120H_2O, com *x* variando de acordo com a razão molar Si/Al expressa em óxidos (25, 50, 75, 100). O metasilicato de sódio, previamente seco em estufa a 60 °C por 24 h, foi dissolvido em 1/3 da água destilada. Após a mistura se tornar homogênea, adicionou-se ao sistema reacional, o sulfato de alumínio dessecado em estufa a 105 °C por 12 h, sendo este também dissolvido em 1/3 água destilada. Em seguida, foi colocada lentamente uma quantidade de ácido sulfúrico 1 $molL^{-1}$ suficiente para ajustar o pH da mistura para 10,5. Após 30 min de agitação, adicionou-se ao sistema CTMABr, permanecendo sob agitação por 60 min.

O gel obtido foi transferido para autoclaves de teflon revestidas em aço inoxidável e aquecido a 170 °C por 8, 10, 12 h. Após este tempo, o sólido foi recuperado por centrifugação e em seguida lavado com água destilada e seco a 60 °C. O material seco foi calcinado em forno mufla a 550 °C por 4 h operando a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, sendo designado em função da razão Si/Al como sendo Al-MCM-41(25), Al-MCM-41(50), Al-MCM-41(75) e Al-MCM-41(100).

Após calcinação, o sólido foi submetido a uma troca iônica com cloreto de amônio (NH_4Cl 1 mol L^{-1}) numa razão de 100:1 (cm^3 g^{-1}) em relação ao catalisador, na temperatura de 60 °C, por 12 horas, com troca da solução a cada 3 horas. Após este tempo o material foi centrifugado e lavado várias vezes até teste negativo de cloretos. Após a secagem do sólido em estufa a 60 °C por 12 horas, este foi submetido a uma segunda calcinação nas mesmas condições anteriores.

Os catalisadores foram preparados no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR AL-MCM-41

3.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As amostras foram analisadas por DRX utilizando o método do pó. Os ensaios foram realizados num difratômetro SHIMADZU, modelo XRD 600, com fonte de radiação CuKα (λ = 1,5406) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA. As medidas foram feitas num intervalo de varredura de 2θ entre 1,5 e 10º, com o passo de 0,02º e tempo de 0,6 segundo.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.2. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET/BJH)

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas a -196°C num equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA-3200. Aproximadamente 70 mg de cada material foi pré-tratada sob vácuo a 200 ˚C por 3 h, e em seguida submetidas à adsorção de nitrogênio.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de transmissão na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos num espectrofotômetro BOMEM, modelo MB-Series, utilizando pastilhas de KBr com 1% de amostra, na região de 400 a 4000 cm^{-1}, com resolução 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

Esta análise foi realizada no Laboratório da Polícia Federal em João Pessoa-PB.

3.2.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG E DTA)

As curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas foram obtidas num analisador térmico TGA/SDTA – EQ-028 da SHIMADZU, através do método não-isotérmico de análise, na razão de aquecimento de 10°C min^{-1}, massa de aproximadamente 6,0 mg, atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de 27 a 1000 °C, utilizando-se cadinhos de alumina.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LaCom) da Universidade Federal da Paraíba.

3.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação ocorreu em um reator do tipo batelada da marca PAAR, modelo 4843, operando com uma razão molar óleo/álcool 1:9, 1% de catalisador, temperatura de 200 °C, pressão autógena, agitação de 500 ppm, com tempo de reação total de 180 minutos. A partir do tempo inicial adotado, fez-se a retirada de uma alíquota a cada 15 minutos e após 30 minutos aumentou-se o tempo de coleta para 30 min, totalizando 8 coletas para cada catalisador. O produto coletado foi submetido ao processo de decantação para separação da mistura glicerol-catalisador do biodiesel formado. Em seguida, a mistura biodiesel foi filtrada a vácuo para remoção do catalisador remanescente e levado à estufa a 105 °C por 2 h para remoção do excesso de etanol e umidade.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologias Limpas da UFPE (LaTecLim).

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO E DO BIODIESEL

3.4.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ^{1}H E ^{13}C)

As amostras (antes e após teste catalítico) foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e seus espectros de RMN foram registrados em espectrômetro VARIAN,

modelo GEMINI 300BB, operando no modo FT à temperatura ambiente. Para os núcleos de hidrogênio-1 foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: frequência: 200,053 MHz, tempo de aquisição: 1,9981 s e largura de varredura: 16,001 ppm. Para os núcleos de carbono-13 foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: frequência: 50,308 MHz, tempo de aquisição: 2,7132s e largura de varredura: 240,066 ppm.

Esta análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.4.2 .CROMATOGRAFIA GASOSA (CG-FID)

A análise por cromatografia gasosa foi realizada para a determinação dos percentuais de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) nas amostras de biodiesel obtidas, sendo esta uma adaptação da Norma de Padronização Europeia EN 14113:2003, tendo como solvente o heptano e o heptadecanoato de metila (1 mg mL^{-1}) como padrão de calibração interna. Para isto, foi utilizado um cromatógrafo a gás, de marca VARIAN, modelo CP-3800, acoplado a um detector de ionização em chama (CG-FID) e uma coluna capilar de sílica fundida CP-WAX 52CB (CP8843) com dimensões de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme.

As determinações dos teores de ésteres (C) foram expressas em termos de percentual em massa a partir da Equação (1):

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \qquad \text{Eq. (1)}$$

Em que:

$\sum A$: total da área dos picos de etil ésteres entre C_{14} e C_{24};

A_{EI}: área do pico referente ao padrão interno;

C_{EI}: concentração em mg mL^{-1} da solução do padrão interno;

V_{EI}: volume em mL da solução do padrão interno;

m: massa em mg de amostra.

3.4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas foram obtidas num analisador térmico SHIMADZU TGA/SDTA – EQ-028 da SHIMADZU, através do método não-isotérmico de análise, na razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, massa de aproximadamente 10,0 mg, atmosfera de ar sintético com fluxo de 50,0 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de 25 a 980 °C, utilizando-se cadinhos de alumina.

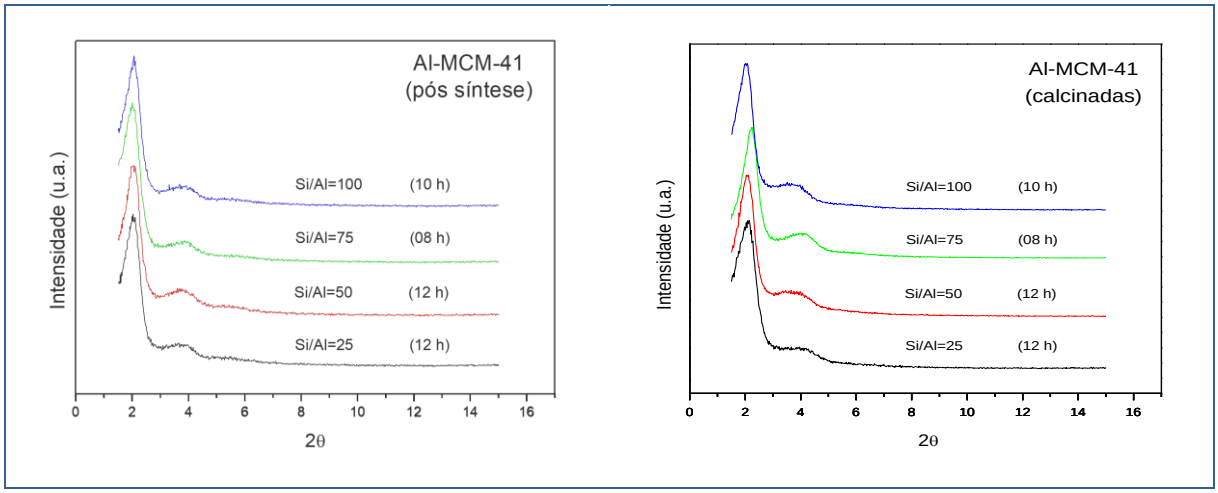
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas das amostras de Al-MCM-41 pós-síntese e calcinadas são apresentados na Figura 12. Percebe-se um pico de difração intenso em torno de 2θ = 2º correspondente a reflexão do plano [100], confirmando a obtenção da mesofase hexagonal P6mm nos materiais (Kresge, *et. al.,* 1992*;* Beck, *et. al.,* 1992*).* O segundo pico

refere-se à superposição daqueles relacionados aos planos secundários [110] e [210]. Com relação à estrutura da Al-MCM-41, há indícios de que se mantém após a calcinação, comprovando a estabilidade térmica do material.

Figura 12. DRX padrão das amostras Al-MCM-41 pós-sínteses e calcinadas.



Os parâmetros cristalográficos calculados das amostras de Al-MCM-41 antes e após a calcinação estão descritos na Tabela 3. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores (Carmo *et. al.*, 2009; Castro, 2009; Sousa, 2006).

Tabela 3. Parâmetros cristalográficos das amostras Al-MCM-41 pós-sínteses e calcinadas.

Si/Al	Não calcinada			Calcinada		
	2θ (graus)	**d_{100} (nm)**	**a_0 (nm)**	**2θ (graus)**	**d_{100} (nm)**	**a_0 (nm)**
25	2,04	4,33	5,00	2,08	4,24	4,90
50	2,04	4,33	5,00	2,06	4,29	4,95
75	2,00	4,41	5,10	2,20	4,01	4,63
100	2,04	4,33	5,00	2,02	4,37	5,05

Analisando os resultados da Tabela 3, observa-se que o processo térmico de calcinação para a remoção do direcionador estrutural não promoveu desorganização estrutural conforme dados da distância interplanar para as amostras com razão Si/Al = (50 e 100).

4.2. ANÁLISE TEXTURAL

Os perfis de adsorção e dessorção de nitrogênio, bem como a distribuição de poros são mostrados na Figura 13 (*a*, *b*). Segundo a classificação de BET (isotermas de adsorção), os materiais foram classificados como sendo do tipo IV (Figura 13a), com distribuição de mesoporos entre 35 e 60 Å (Figura 13b). Os resultados de adsorção de

nitrogênio para as amostras de Al-MCM-41 após a calcinação estão descritos na Tabela 4. Valores semelhantes foram encontrados em outros trabalhos (Carmo *et. al.*, 2009; Castro, 2009; Sousa, 2006). Percebe-se que tanto a área superficial quanto o volume de poros aumentam com a razão Si/Al, exceto para a amostra AlMCM-41(25) que apresentou uma baixa área superficial com relação as demais. Especificamente, para esta amostra, foi necessário um tempo maior de calcinação, o que pode ter acarretado o processo de sinterização da estrutura.

Figura 13. Isotermas de adsorção (a) e distribuição de tamanho de poros (b) para os catalisadores de Al-MCM-41.

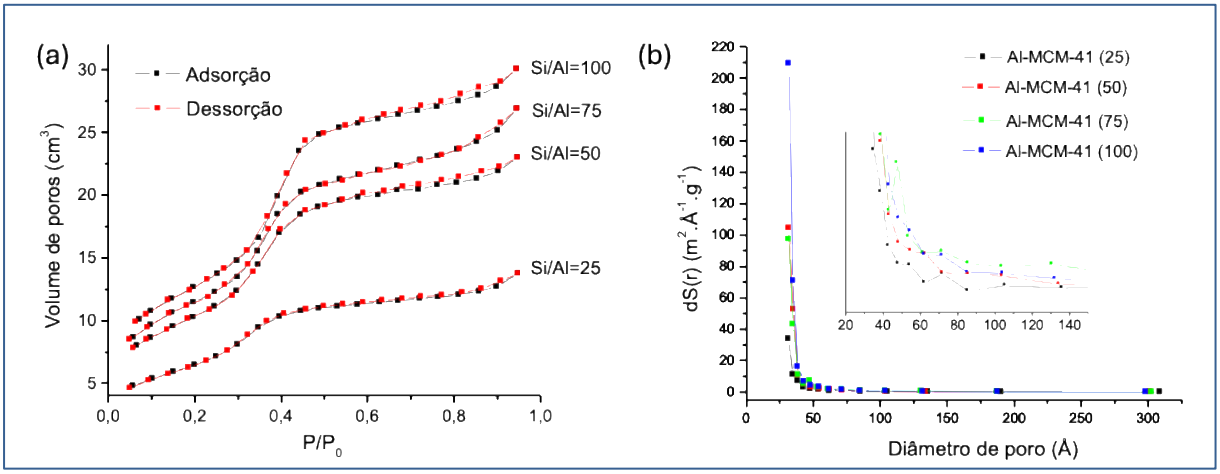


Tabela 4. Análise textural de amostras de Al-MCM-41.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	Vp ($cm^3\,g^{-1}$)	Dp (nm)	w (nm)
Al-MCM-41(25)	402	0,337	3,136	1,765
Al-MCM-41(50)	735	0,675	3,164	1,784
Al-MCM-41(75)	795	0,788	3,154	1,479
Al-MCM-41(100)	829	0,829	3,164	1,882

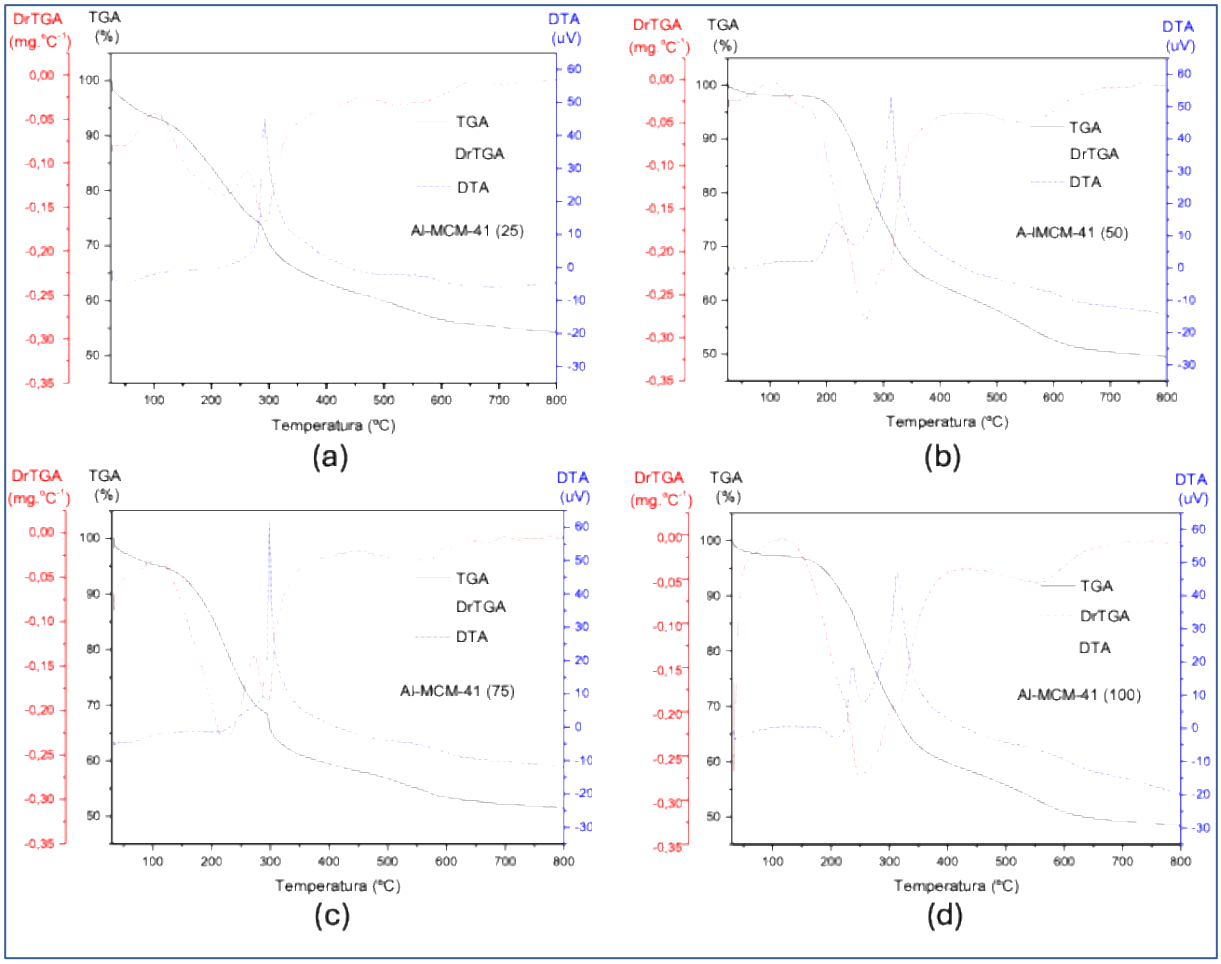
S_{BET} — área superficial obtida pelo método BET; Vp —volume de poros; Dp — diâmetro de poro (BJH); w = espessura de parede ($w=a_0-Dp$).

4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os perfis das curvas da análise termogravimétrica das amostras de Al-MCM-41 pós-síntese estão apresentados na Figura 14. Em todas as amostras são observadas quatro regiões de perda de massa. A primeira região de perda de massa, abaixo de 7%, está atribuída à dessorção da água fisissorvida. Uma segunda região de perda de massa com pico exotérmico em torno de 250 °C é atribuída à decomposição de moléculas do surfactante ocluída nos poros juntamente dessorção com traços de água fisissorvida, enquanto a terceira região de perda de massa com pico exotérmico em torno de 263-463 °C está associada à combustão do direcionador protonado, indicando que houve a geração de acidez nos materiais. A última região, com pico em torno de 550 °C, também presente na silicalita MCM-41, é atribuída à perda de água devido à condensação dos

grupos silanóis estruturais (Melo, 2000). Os dados obtidos da terceira região de perda de massa para as amostras analisadas, sugerem um perfil de acidez similar ao estimado pelas análises de infravermelho das amostras trocadas, reforçando assim, a ideia de menor acidez para o Al-MCM-41(25) frente ao Al-MCM-41(50).

Figura 14. Perfis da análise térmica dos catalisadores pós-síntese de Al-MCM-41 com razão molar Si/Al (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 100.



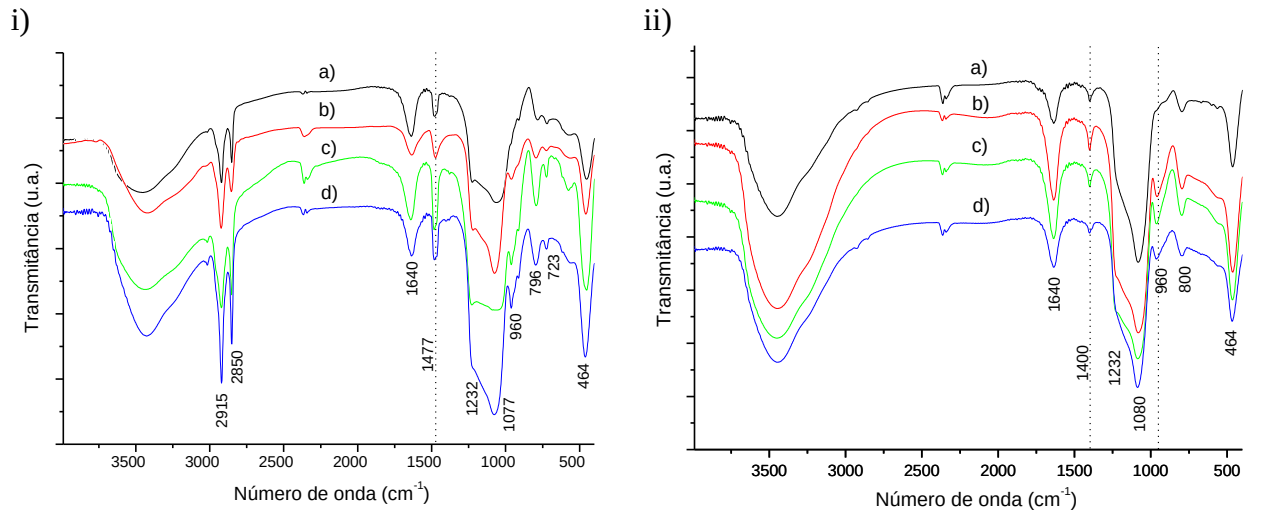
4.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras são mostrados na . 15(i, ii). Observam-se bandas de absorção na região entre 400 e 1400 cm^{-1}, características das vibrações fundamentais da rede do Al-MCM-41(SILVA, 2009). A região de 1000 a 1250 cm^{-1} é composta de duas bandas de absorção, uma de intensidade forte em 1077 cm^{-1} e outra média em 1232 cm^{-1}, sendo atribuída ao estiramento assimétrico da ligação T-O-T (T: Si ou Al). Esta última se torna menos resolvida nas amostras amoniacais devido ao deslocamento da banda em 1077 cm^{-1} para maiores números de onda (Figura 15ii). O estiramento simétrico dessa ligação T-O-T é mostrado como uma banda fraca em torno de 800 cm^{-1}. Na região de 464 cm^{-1} é verificada a deformação do modo de vibração da ligação O-Si-O. Os espectros mostram também uma

banda de intensidade fraca a 960 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações dos grupos silanóis Si-OH e da ligação Si-OAl.

Observando o espectro para as amostras pós-síntese (Figura 15i), percebem-se duas bandas de absorção bem definidas na região de 2500 a 3000 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações C-H, bem como uma banda em 1477 cm^{-1} atribuída a vibrações CH_2 e CH_3 da cadeia orgânica do direcionador estrutural. Após a calcinação e o tratamento amoniacal, as bandas que foram atribuídas ao direcionador desaparecem quase que por completo, restando ainda traços de matéria orgânica para os catalisadores de Al-MCM-41 com razão Si/Al de 25 e 100 (Figura 15ii). Ainda, observam-se bandas de intensidades fracas em 1400 cm^{-1}, ausentes nos espectros dos materiais pós-síntese, podendo assim ser atribuída à ligação N-H do amônio compensando carga, advindo do tratamento amoniacal, que juntamente com a banda em 960 cm^{-1} nos dá indícios da incorporação isomórfica do alumínio na rede da MCM-41.

Figura 15. Espectros de FTIR das amostras de Al-MCM-41 (i) pós-síntese e (ii) trocadas com NH_4^+ com razão molar Si/Al a) 25; b) 50; c)75 e d)100.



4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO

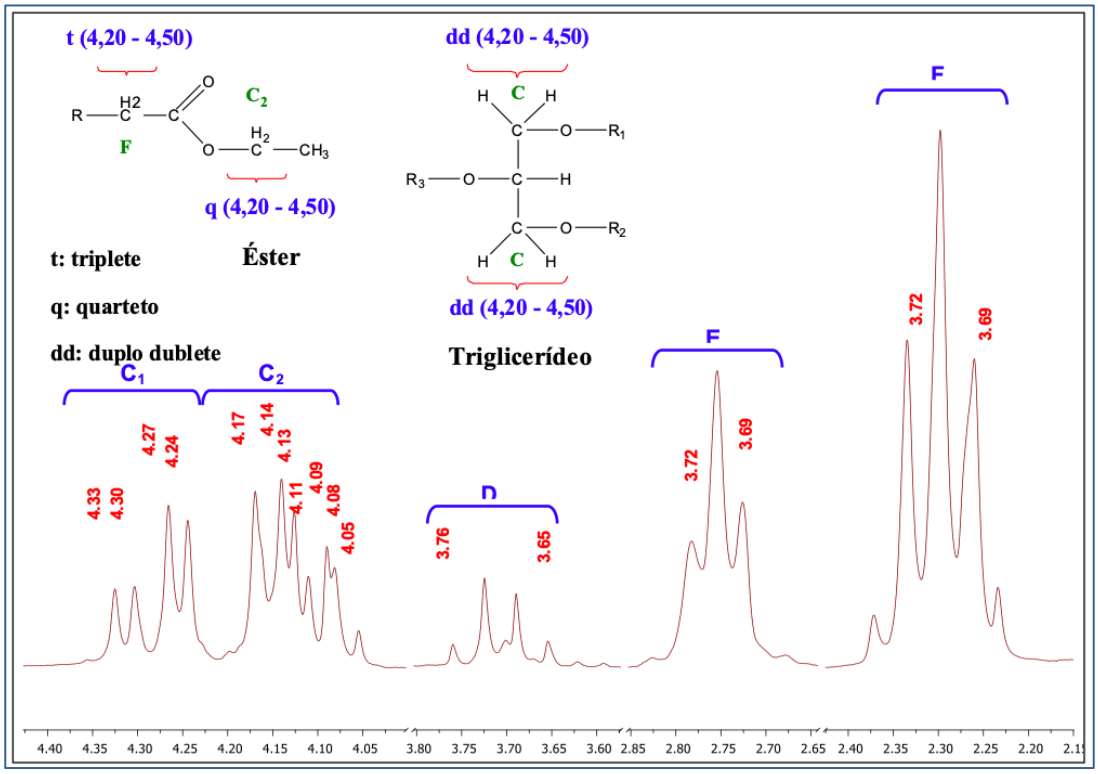
4.5.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ^1H E ^{13}C)

Os resultados de RMN ^1H dos produtos obtidos na reação de transesterificação estão apresentados na Figura 16, na qual se observa um multipleto entre 4,00 e 4,17 ppm referente aos sinais sobrepostos do quarteto dos ésteres etílicos e do duplo dubleto referente ao triglicerídeo. Comparado com o duplo dubleto entre 4,32 e 4,24 ppm, percebe-se uma blenda óleo-biodiesel com menor quantidade de ésteres etílicos, o que acarretará num baixo rendimento em FAEE. Na região desse espectro observa-se a presença de um multipleto entre 3,8 e 3,5 ppm, atribuído ao glicerol presente nas amostras e confirmado pela banda em 66,3 ppm do espectro de RMN^{13}C. Esse fato está relacionado à supressão da etapa de lavagem dos produtos obtidos.

O procedimento utilizado para o cálculo de rendimento em FAEE por RMN ^1H foi análogo ao realizado por Silva (2009), observando-se as proporções relativas dos valores das integrais de três conjuntos de sinais: (i) Grupo -CH_2- na posição α em relação à

carboxila, exibindo um tripleto em 2,40-2,50, presente tanto nos espectros das moléculas de triacilglicerídeos, como também nos espectros das moléculas dos ésteres etílicos dos ácidos graxos; (ii) Dois duplos dubletos na região de 4,20-4,50 ppm, relativos aos quatro hidrogênios dos dois grupos CH_2 terminais da cadeia do glicerol; (iii) Grupo $–OCH_2$-, sinal do quarteto em 4,20-4,45 ppm, que aparece apenas nos espectros das moléculas dos ésteres etílicos.

Figura 16. Espectro de RMN ^1H do biodiesel sobre o Al-MCM-41 (Si/Al=25) identificado dos hidrogênios usados no cálculo de FAEE.



O rendimento dos ésteres etílicos de ácidos graxos pode ser obtido pela Equação (2) (Silva, 2009):

$$\%FAEE = \frac{(C2 - C1)\times 100}{F} \qquad \text{Eq. (2)}$$

Em que:

C_1: Valor da integral da região de um duplo dubleto;

C_2: Valor da integral da região do quarteto;

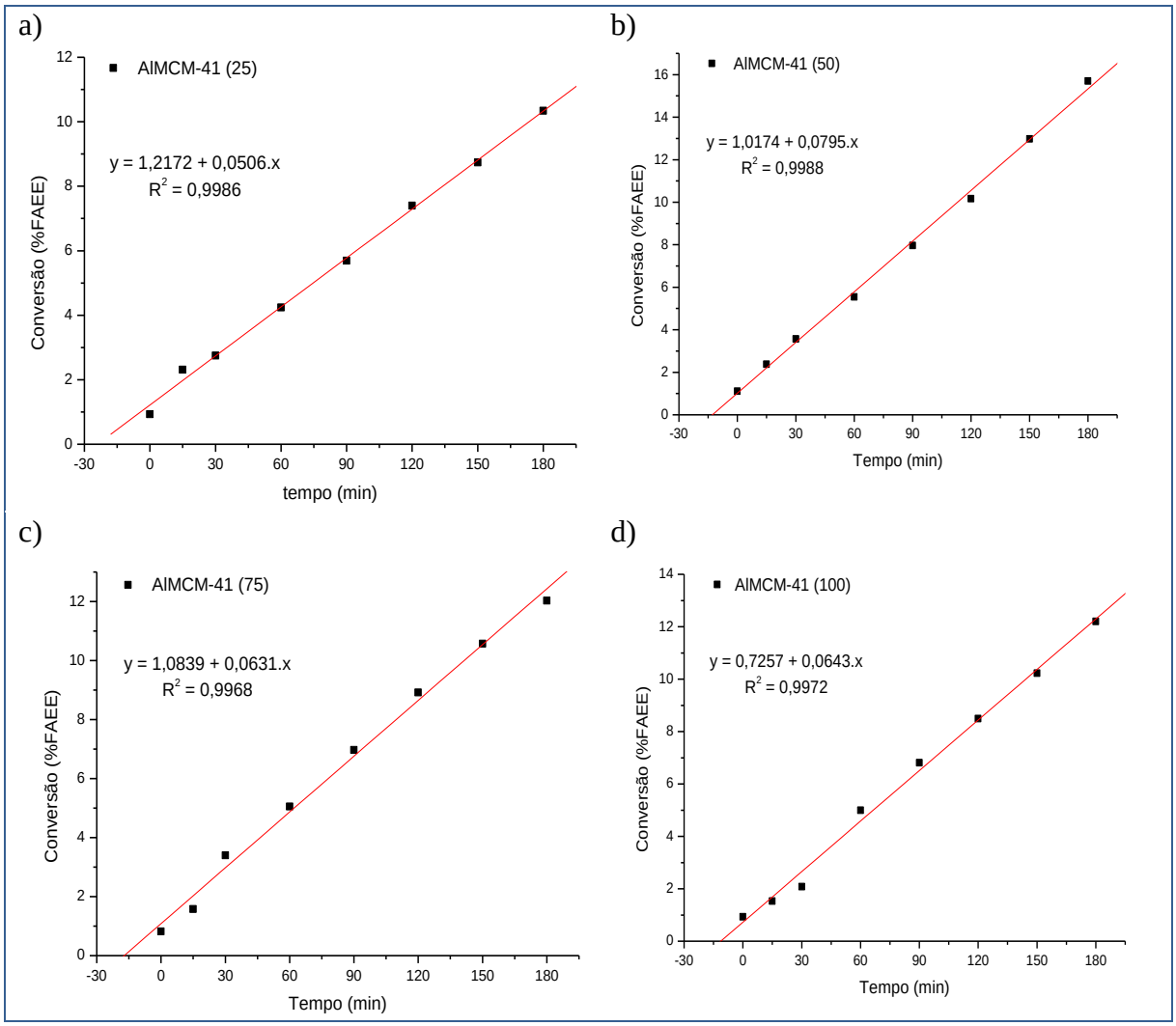
F: Valor da integral da região do tripleto.

A conversão do biodiesel avaliada por RMN-1H apresentou valores máximos (t = 180 min) de 19%, 30%, 26% e 24% para sólidos com Si/Al de 25, 50, 75 e 100, respectivamente.

4.5.2. CROMATOGRAFIA GASOSA (CG-FID)

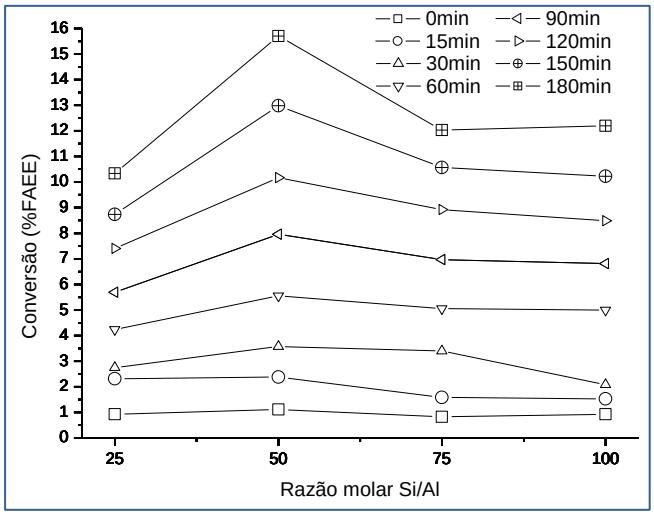
A Figura 17 mostra os perfis de conversão em ésteres etílicos utilizando os catalisadores de Al-MCM-41 com razão molar Si/Al de 25, 50, 75 e 100, nos tempos de patamar de 0 a 180 min. Percebe-se que os catalisadores se mostraram bem-comportados no que diz respeito à conversão em ésteres etílicos, apresentando perfis lineares com bons coeficientes de correlação sem a necessidade de reativação na faixa de tempo e temperatura estudados. Nota-se que antes da temperatura do sistema atingir 200 °C (tempo zero) já se observa a transesterificação do óleo de algodão, embora esses catalisadores apresentem conversões inferiores a 16% no tempo máximo de 180 minutos.

Figura 17. Perfis de conversão do óleo de algodão em FAEE dos catalisadores de Al-MCM-41 com razão molar Si/Al de (a) 25, (b) 50, (c) 75 e (d) 100.



Analisando a conversão na Figura 18, observa-se que o aumento da conversão em ésteres etílicos, em função do tempo de reação e da razão molar Si/Al se mostra da seguinte forma: Al-MCM-41(50) > Al-MCM-41(75) > Al-MCM-41(100) > Al-MCM-41(25), respectivamente.

Figura 18. Rendimento em FAEE do óleo de algodão em função da razão molar Si/Al sobre os catalisadores de Al-MCM-41.



Em geral, a tendência de conversão segue com o aumento da razão Si/Al, em virtude da incorporação isomórfica de alumínio na MCM-41 que gera acidez estrutural. Apesar de ser esperado uma maior conversão para o catalisador Al-MCM-41 (25), dado o maior teor de alumínio, este apresentou a menor conversão do óleo de algodão em biodiesel. Esse fato pode ser atribuído à formação de coque no processo de calcinação, que levou a camuflagem dos sítios ativos do catalisador, causando uma redução na área específica e volume de poros, conforme demonstrado nos resultados da análise textural.

5. CONCLUSÕES

Os catalisadores de MCM-41 foram sintetizados hidrotermicamente e modificados pela incorporação de alumínio nas razões molares Si/Al de 25, 50, 75 e 100, onde a fase mesoporosa foi confirmada por DRX.

Em relação à reação de transesterificação etílica do óleo de algodão, os catalisadores preparados exibiram perfis lineares de atividade catalítica, determinados por cromatografia gasosa (CG-FID), apresentando valores para a conversão em FAEE, a 180 min de reação, de 10%, 16%, 12% e 12%, sobre os catalisadores de Al-MCM-41 nas razões molares Si/Al de 25, 50, 75 e 100, respectivamente.

Alternativamente, os rendimentos em etil ésteres foram observados por RMM ^{1}H, nos maiores tempos reacionais, resultando em valores de 19%, 30%, 26% e 24%, para os respectivos catalisadores de Al-MCM-41 (Si/Al 25 - 100). Os desvios encontrados entre as duas técnicas podem ser justificados pela baixa conversão, refletindo em valores mais confiáveis pela análise de RMN ^{1}H.

A pureza dos biodieseis obtidos foi determinada por RMM ^{1}H e ^{13}C, apresentando além da presença de triacilglicerídeos, devido ao baixo rendimento, a contaminação por glicerol, o que sugere a necessidade de ao menos uma etapa de lavagem do produto da reação para remoção total do subproduto.

REFERÊNCIAS

[1] ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução ANP nº 920, de 04 de abril de 2023*. Disponível em: < https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao&q=920/2023 >. Acessado em: 09 de setembro de 2024.

[2] MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Zoneamento Agrícola para cultivo do algodão herbáceo é publicado para safra 2022/2023*. Disponível em: < https://images.app.goo.gl/d5LfiEufDu8TBEhe8>. Acessado em 09 de setembro de 2024.

[3] AJAIKUMAR, S., PANDURANGAN, A. Reaction of benzaldehyde with various aliphatic glycols in the presence of hydrophobic Al-MCM-41: A convenient synthesis of cyclic acetals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **290: 35, 2008.**

[4] ALBA-RUBIO, A. C.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; MARTÍN-ALONSO, D.; JIMÉNEZ-LÓPEZ A.; MAIRELES-TORRES, P. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts, *Catalysis Today*, **149: 281-287, 2010**.

[5] ALBUQUERQUE, M. C. G. *Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis. Fortaleza*, Programa de Pós-Graduação em Química, UFC, 2008. Tese de doutorado, 130p.

[6] BALLAMINUT, C. E. C. *Cultura do Algodão*. Disponível em: <http://www.algodao.agr.br/cms/index.php?option=com_content&task=view&id=73&Itemid=132>. Acessado em: 19 de janeiro de 2010.

[7] BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating. *Journal American Chemical Society*, **114: 10834, 1992.**

[8] CANDEIA, R. A. *Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de doutorado, 132p.

[9] CARMO JR, A. C.; DE SOUZA, L. K. C.; DA COSTA, C. E. F., LONGO E.; ZAMIAN, J . R.; DA ROCHA, G. FILHO N. Production of biodiesel by esterefication of palmitic acid over mesoporous aluminosilica e Al-MCM-41. *Fuel*, **88: 461-468, 2009**.

[10] CASTRO, K. K. V. *Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo*. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, 2009. Dissertação de Mestrado, 140p.

[11] DEHGHANI, S. E HAGHIGHI, M.. Sono-enhanced dispersion of CaO over Zr-Doped MCM-41 bifunctional nanocatalyst with various Si/Zr ratios for conversion of waste cooking oil to biodiesel. *Renewable Energy*, **153: 801-812, 2020.**

[12] DEL VAL ALONSO, *S. Sintesis y Caracterizacion Del Tamiz Molecular de Poro Grande VPI-5*. Universidad Autonoma de Madrid - Faculdad de Ciências - Departamento de Química Inorgânica, Tesina, Madrid, España, 1995.

[13] DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, **50: 923-927, 2009**.

[14] DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, **87: 3572-3578, 2008.**

[15] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linoleic acid methyl ester contents. CEN, EN 14103, 2003.

[16] FASOLO, W. V. Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas. 2006. 54f (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) UFRRJ – RJ.

[17] FLANIGEN, E. M., In: *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, **58: 13, 1991.**

[18] FYFE, C.A.; FU G. Structure Organization of Silicate Polyanions with Surfactants: A New Approach to the Syntheses, Structure Transformations, and Formation Mechanisms of Mesostructural MaterialsClick to copy article link. *Journal of the American Chemical Society*, **117: 9709-9714, 1995.**

[19] GARCIA, C. M. *Transesterificação de óleos vegetais. Campinas – SP, Programa de Pós-graduação em Química*, UNICAMP, 2006. Dissertação de Mestrado, 120p.

[20] GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel Processing Technology*, **90: 1016, 2009.**

[21] GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. DE S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M.. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, **30: 1369–1373, 2007.**

[22] GOVERNO DO ESTADO DA PARAÍBA. Embrapa assegura que revitalizar cultura do algodão na Paraíba é viável. 06 de janeiro de 2010. Disponível em:<http://www.paraiba.pb.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=34389&Itemid=2>. Acessado em 21 de fevereiro de 2010.

[23] HAMAD, B.; LOPES DE SOUZA, R.O.; SAPALY, G.; CARNEIRO ROCHA, M. G; PRIES DE OLIVEIRA, P. G.; GONZALEZ, W.A.; E. ANDRADE SALES, N. ESSAYEM. Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids. *Catalysis Communications*, **10: 92-97, 2008**.

[24] HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: *A review Fuel Processing Technology*, **90: 1502, 2009.**

[25] KALITA, P.; GUPTA, N. M.; KUMAR, R. Synergistic role of acid sites in the Ce-enhanced activity of mesoporous Ce–Al-MCM-41 catalysts in alkylation reactions: FTIR and TPD-ammonia studies. *Journal of Catalysis*, **245: 338-347, 2007**.

[26] KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E., MICHAEL, E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Synthetic mesoporous crystalline material. *US Pat. 5098684*, 1992.

[27] LI, T.; JIA, D.; ZHOU, S.; LIU, Z.; CHEN, J.; BAN, T.; LI, A.; LI, H.; GAO, H. Review on recent advances in supported metal catalysts for synthesis of high energy density fuels. *Fuel*, **373: 132329, 2024.**

[28] LIMA, L. N. *Obtenção de biodiesel a partir da mistura dos óleos de milho e Algodão usando catalisador homogêneo e heterogêneo*. Campina Grande-PB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFCG, 2008. Dissertação de Mestrado, 107p.

[29] MALEKI, B.; ESMAEILI, H.; VENKATESH, Y. K.; YUSUF, M. A critical review on MOFs and COFs-based heterogeneous catalysts in biodiesel generation: Synthesis methods, structural features, mechanisms, kinetic, economic/environmental evaluation, and their performance, *Process Safety and Environmental Protection*, **187: 903-925, 2024.**

[30] MELO, R. A. A. *Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41*. São Carlos-SP, Departamento de Engenharia Química: Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Tese de Doutorado. 2000.

[31] MOHAMED, A. B. *Synthesis, characterization and activity of Al-MCM-41 catalyst for hydroxyalkylation of epoxides*. Malásia, Universidade Tecnológica da Malásia, 2005. Dissertação de mestrado, 118p.

[32] MOKAYA, R.; JONES, W. Physico chemical Characterisation and Catalytic Activity of Primary Amine Templated Aluminosilicate Mesoporous Catalysts. *Journal of Catalysis*, **172: 211, 1997.**

[33] NG, E. P.; NUR, H.; WONG, K. L.; MUHID, M. N. M.; HAMDAN, H. Generation of Brönsted acidity in AlMCM-41 by sulphation for enhanced liquid phase tert-butylation of phenol. *Applied Catalysis A*: *General*, **323: 58-65, 2007**.

[34] NGUYEN, P.T.; NOHAIR, B.; MIGHRI, N.; KALIAGUINE, S. TBD-functionalized mesoporous silica: Synthesis and catalytic activity in corn oil transesterification. *Microporous and Mesoporous Materials*, **180: 293-300, 2013**.

[35] OLUTOYE, M. A.; HAMEED B.H. Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using Al_2O_3 modified MgZnO catalyst. *Bioresource Technology*, **132: 103-108, 2013**.

[36] OSMAN, W. N. A. W.; ROSLI, M. H.; MAZLI, W. N. A.; SAMSURI, S. Comparative review of biodiesel production and purification. Carbon Capture Science & Technology, **13: 100264, 2024.**

[37] PIETRE, M. K. Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos. Campos dos Goytacazes, Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, UENF, 2006. Dissertação de mestrado, 101p.

[38] PUNA, J. F.; GOMES, J. F.; BORDADO, J. C. Desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel. *Química 110*, 2008. Disponível em: <http://www.spq.pt/boletim/boletim_view.asp?nr=110>. Acessado em 20 de dezembro de 2009.

[39] SALES, H. B. *SnO_2 Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel*. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Dissertação de mestrado, 89 p.

[40] SANTOS, N. A. *Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (orbignya phalerata)*. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de mestrado, 129 p.

[41] SAVIDHA, R.; PANDURANGAN, A.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. A comparative study on the catalytic activity of Zn and Fe containing Al-MCM-41 molecular sieves on t-butylation of phenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **211: 165-177, 2004**.

[42] SCHUTH, F., Surface properties and catalytic performance of novel mesostructured oxides, Ber. Bunsen-Ges. *Phys. Chem.*, **99: 1306, 1995.**

[43] SELVARAJ M.; SINHA P. K.; LEE K.; AHN, I.; PANDURANGAN, A.; LEE, T.G. Synthesis and characterization of Mn–MCM-41and Zr–Mn-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, **78: 139-149, 2005.**

[44] SILVA, C. L. M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. Campinas-SP, Instituto de Química, UNICAMP, 2005. Dissertação de mestrado, 64p.

[45] SILVA, M. L. P. *Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de silício e de alumínio*. Natal-RN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, 2009. Tese de Doutorado, 82p.

[46] SOUSA, A. *Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas*. Belo Horizonte-MG, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, CDTN, 2006. Dissertação de Mestrado, 96p.

[47] SOUSA, B. V. *Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a Reação de Fischer-Tropsch*. Campina Grande-PB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, UFCG, 2009. Tese de Doutorado, 163p.

[48] SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; PEDROSA, A. M. G.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; JUNIOR, E. M. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. *Materials Letters,* **60, 2682, 2006.**

[49] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. *Química Nova*, 30**: 8, 2007.**

[50] TAVARES, M. L. A. *Análise Termo-oxidativa do Biodiesel de Girassol (Helianthus annus).* João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Tese de doutorado, 158 p.

[51] TISOLO, W. V. *Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas*. Seropédica-RJ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRRJ, 2006. Dissertação de Mestrado, 41p.

[52] TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, **64: 95-107, 2003**.

[53] VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, **92: 297-305, 2004.**

[54] YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K.. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* **18: 184-193, 2013.**

[55] ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, **90: 770, 2009.**

[56] ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, **120: 6024, 1998.**

Capítulo 5

Avaliação catalítica do NiO simples e sulfatado (NiO-$SO4^{2-}$) aplicado na reação de transesterificação e esterificação etílica

Cleber da Silva Torres
Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros
Adriano Lima da Silva
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Danniely de Melo Ribeiro
Mary Cristina Ferreira Alves

Resumo: A literatura aponta que o uso de catalisadores à base de óxidos simples e modificados em reações de transesterificação e esterificação para obtenção do biodiesel é crescente devido, principalmente, as suas atividades e ao seu papel no desenvolvimento econômico. Nesse sentido, foi abordado neste capítulo a obtenção de um catalisador à base de óxido de níquel simples (NiO) e sulfatado (NiO-$SO4^{2-}$) obtidos pelo método dos precursores poliméricos, calcinado à 600 e 700 °C, visando avaliar a influência das diferentes temperaturas de cristalização e da sulfatação na produção de biodiesel, via reação de transesterificação e reação de transesterificação simultânea a esterificação (TES). Os óxidos de níquel simples e sulfatados foram caracterizados por Difração de Raios X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Absorção na Região do UV–Vis, em seguida, foram realizados os testes catalíticos em um reator Parr, utilizando os óleos de soja comercial e residual de frituras, e condições reacionais envolvendo razão molar etanol:óleo 6:1; porcentagem do catalisador 3% em massa; tempo reacional de 4 h e temperatura de 200 °C. As análises de difração de raios X evidenciaram três picos bem definidos referentes à estrutura cúbica de face centrada do NiO, com grupo espacial Fm-3m, conforme a ficha cristalográfica (ICDD-PDF Nº 00-047-1049). Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram bandas características do NiO e bandas características do grupo SO_4^{2-} na superfície do NiO, indicando a efetiva sulfatação. Os espectros Raman evidenciaram os modos, longitudinal de primeira e segunda ordem, transversal de segunda ordem e a interação de ambos, referentes ao NiO e a influência sobre esses modos causados pelo grupo sulfato. Em relação aos espectros de absorção na região do UV–Vis foram observadas bandas referentes à transição de transferência de carga ligante-metal, bandas correspondentes ao Ni^{2+} em ambiente octaédrico, que prevalecem nas amostras de NiO simples, logo, com o processo de deposição do grupo sulfato, bandas referentes ao Ni^{2+} em ambientes tetraédricos. Quanto aos testes catalíticos, os catalisadores testados apresentaram uma atividade catalítica não tão promissora para a produção de biodiesel. A amostra catalisada por NiO-SO_4^{2-} calcinada à 600 °C foi a que apresentou a melhor eficiência na reação de transesterificação etílica do óleo de soja comercial, com uma redução de viscosidade de 52,40 %. Embora o processo de sulfatação seja reconhecidamente um processo eficaz para melhorar o desempenho dos catalisadores em processos de catálise heterogênea, neste caso, possivelmente, por razões de organização estrutural, não contribuiu para ativação do NiO, no sentido de proporcionar estabilidade e seletividade para as reações desejadas. Alterações em relação ao mecanismo de reação utilizado, aos parâmetros NiO/ $H_2SO_4^2$ e/ou razão molar álcool/óleo, provavelmente poderão contribuir para o aumento da conversão em biodiesel.

Palavras-chaves: Biodiesel. Catálise heterogênea. Óxido de níquel. Óleo de soja. Óleo residual de fritura.

1. INTRODUÇÃO

Essas fontes poluidoras antrópicas junto com fatores como o desenvolvimento industrial e urbano, o crescimento da frota automotiva, os atuais padrões de consumo, o desmatamento e as queimadas, aumentam consideravelmente as concentrações de substâncias contaminantes no meio aéreo, nos materiais, nos vegetais e sua deposição no solo, sendo responsáveis por danos à saúde, por reduções importantes na produção agrícola, e, de uma forma geral, causa desequilíbrios nos ecossistemas (Molina *et al.*, 2019).

Nos últimos anos, a busca incessante por fontes de âmbito renovável tem despertado o interesse da comunidade científica em todas as partes do mundo, principalmente, em virtude da instabilidade político-econômica do mercado internacional petrolífero (Khan *et al.*, 2019). Nesse contexto, os combustíveis renováveis, foco do presente capítulo, têm como origem os recursos naturais e a biomassa, que são formados por produtos e resíduos oriundos da agricultura e da natureza. A grande vantagem dos biocombustíveis em relação aos fósseis é a questão ambiental, visto que quando queimam poluem menos, logo, reduzindo danos ao meio ambiente (Perera, 2017; al Mubarak, Rezaee e Wood, 2024).

Os óleos e gorduras, vegetais e animais, são transformadas em biodiesel através de duas reações distintas. A transesterificação, que consiste na reação entre um álcool e a fonte lipídica produzindo monoésteres de ácidos graxos e glicerina (Sorgatto *et al.*, 2019), e a esterificação, que consiste na reação entre um ácido graxo livre e o álcool, obtendo como produto ésteres e água (Mueanmas *et al.*, 2019). Em ambas as reações são utilizados, normalmente, álcoois de cadeia curta, sendo o metanol e o etanol os mais estudados pela maior polaridade e menor ocorrência de impedimento estérico na reação. Já os catalisadores utilizados para acelerar a reação impactam diretamente no tipo de reação empregada. Para catalisadores com sítios básicos a obtenção de biodiesel acontece, preferencialmente, via transesterificação, uma vez que o óleo vegetal ou animal empregado apresenta baixo teor de ácidos graxos livres. Podem ser usados também catalisadores com sítios ácidos, porém, a cinética da reação é bem mais lenta e o resultado obtido fica abaixo do esperado. Por outro lado, para a obtenção de biodiesel via esterificação os catalisadores com sítios ácidos são mais eficazes (Gondim *et al.*, 2017).

Os catalisadores mais utilizados na produção de biodiesel são hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico. Em ambos os casos as reações são homogêneas, ou seja, reagentes e o catalisador se encontram em uma mesma fase do sistema reacional. A catálise heterogênea busca solucionar problemas da catálise homogênea básica e ácida. Os óxidos metálicos sulfatados têm se revelado promissores, pois conseguem resultados similares e o processo é heterogêneo, no qual os reagentes são líquidos e o catalisador sólido. A utilização de catalisadores superácidos simplifica o processo de produção de biodiesel via esterificação gerando altas conversões do produto desejado, diminuindo a corrosão dos equipamentos e minimizando as reações paralelas, como por exemplo a reação de saponificação e de emulsão. Logo, é possível desenvolver formas viáveis para a produção do biodiesel, com o uso de catalisadores mais eficientes que produzam mais ésteres e uma menor quantidade de subprodutos (Vasić *et al.*, 2020).

Por esses motivos, este capítulo foi intencionado, em paralelo, a reação de transesterificação e a reação de transesterificação simultânea a esterificação (TES) para a obtenção de biodiesel, utilizando o óleo comercial de soja e o óleo residual de frituras. Como catalisador aplicamos o óxido de níquel (NiO) simples, sintetizado pelo método dos

precursores poliméricos, e o óxido de níquel sulfatado ($NiO\text{-}SO_4^{2-}$) por imersão do NiO em H_2SO_4. Uma vez que, na literatura não foi encontrado relatos para esse tipo de óxido sulfatado como catalisador e nem nesse tipo de processo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. BIODIESEL

Estudos apontam que a temperatura média do planeta aumentará em torno de 1,0 a 4,0 ºC até 2100 caso não sejam tomadas algumas providências em relação à redução das emissões de gases que intensificam o efeito estufa (Chua, 2012). A ONU (2015) destaca as seguintes medidas: 1) O compromisso de trabalharem para que a elevação da temperatura média global neste século fique no máximo 1,5 ºC acima dos níveis pré-industriais; 2) O financiamento por países ricos em U$$ 100 bilhões por ano no que expõe as necessidades e/ou prioridades dos países em desenvolvimento com pesquisas e adequações processuais e; 3) Rever o acordo a cada 5 anos. Tendo em vista os acordos, cartas, conferências e protocolos propostos pela ONU.

Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) e seus derivados, por sua vez, estão no sentido contrário, por emitir durante a queima, gases como: dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx), dióxido de enxofre (SO_2), materiais particulados (fuligens, fragmentos metálicos e de carvão, névoas ácidas dentre outros), compostos orgânicos voláteis (COV's) e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) (Silva e Vieira, 2017; Castro, Araújo e Silva, 2013).

No início do século XX, em uma exposição mundial ocorrida em Paris foi apresentado por Rudolf Diesel o uso de óleo vegetal em motores a combustão interna, utilizando o amendoim *in natura*. Naquela época, foi visto como algo insignificante, uma vez que a biomassa deixava depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, provocada pela alta viscosidade, e o preço na sua obtenção era elevado. Enquanto o petróleo era abundante e de baixo custo (Balasubramanian e Steward, 2019).

Durante todo século XX, os biocombustíveis líquidos foram na maior parte do tempo ignorados. Nesse período, a demanda por energia a curto prazo que pudesse suprir as necessidades da população crescente era o refino de óleo do petróleo (conhecido como "óleo diesel"). Somente em momentos de baixa disponibilidade de combustíveis fósseis, como a segunda guerra mundial e o embargo de 1970 é que os biocombustíveis líquidos surgiram com algum interesse (Zhao, 2019).

Um dos biocombustíveis de bastante interesse é o biodiesel, na qual a Resolução Nº 30 (ANP, 2016) estabelece a sua definição para todos os efeitos legais e de controle de qualidade como:

> Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico *nº 3/2014,* parte integrante da Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014, ou outra que venha substitui-la (ANP, 2016).

Owusu e Asumadu-Sarkodie (2016) referem-se ao biodiesel como um componente essencial pressupondo como uma das energias promissoras em termos de crescimento da

produção e como uma das alternativas para promover o desenvolvimento regional, o aumento de energia final, além das melhorias nas condições de sustentabilidade econômica socioambientais. O biodiesel pode ser produzido a partir de gorduras animais e espécies vegetais como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso, No Brasil, a soja é a principal matéria-prima utilizada (ANP, 2020a).

O biodiesel pode não ser suficiente para satisfazer a enorme demanda global por biocombustíveis, especialmente porque isso exigiria uma expansão significativa das áreas cultiváveis, mesmo em países de grandes proporções territoriais como o Brasil. Uma alternativa viável é a utilização de óleos de fritura na produção de biodiesel, pois oferecem vantagens como a eliminação da necessidade de extração de óleo, a prevenção do descarte inadequado no meio ambiente e o uso de matéria-prima de baixo custo. Além disso, a reciclagem do óleo residual possui aspectos importantes como educacionais, culturais, sanitários, ambientais, econômicos, sociais, políticos e institucionais (Modesto *et al.*, 2018).

A lei criada em 13 de janeiro de 2005 de nº 11.097 estabeleceu limites de adição do biodiesel ao diesel fóssil. Sendo essa mistura identificada por intermédio da nomenclatura BX, onde B significa biodiesel e X a proporção desse combustível empregado na mistura. Esse incremento teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007 a comercialização passou a ser voluntária. Com percentual de 2% (B2) em 2008 e elevação gradual até 5% (B5) em 2013. Sendo assim, até os seis primeiros meses de 2008 a mistura foi de 2%, entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3% (B3), entre julho e dezembro de 2009 foi de 4% (B4). Entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% (B6), entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7% (B7) A partir de março de 2017 a mistura passou a ser de 8% (B8), em volume, conforme Lei Nº 13.263 de 2016 (ANP, 2018).

Não obstante, a ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de óleos Vegetais) junto com a APROBIO (Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil) e a UBRABIO (União Brasileira de Biodiesel e Bioquerosene) (2016), em uma análise prospectiva do mercado nacional de biodiesel, revelaram as projeções a serem alcançadas para o ano de 2030. Com ampliação obrigatória mínima gradual B15 em 2025, até atingir a meta B20 em 2030. Em que assume uma participação de 3,31% a.a. (ao ano) na matriz energética e 9% a.a. na matriz de combustíveis. Evitando a emissão de aproximadamente 34 milhões de toneladas de CO_2 equivalente por ano, o que corresponde a 250 milhões de árvores plantadas (CNPE, 2018).

O biodiesel é composto de ésteres de ácidos graxos, e pode ser obtido através de dois tipos de processo, que são a esterificação de ácidos graxos livres e a transesterificação, também conhecida como alcoólise, de óleos vegetais e/ou gordura animal, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, esses processos podem ser homogêneos ou heterogêneos (Cordeiro *et al.*, 2011; Musa, 2016).

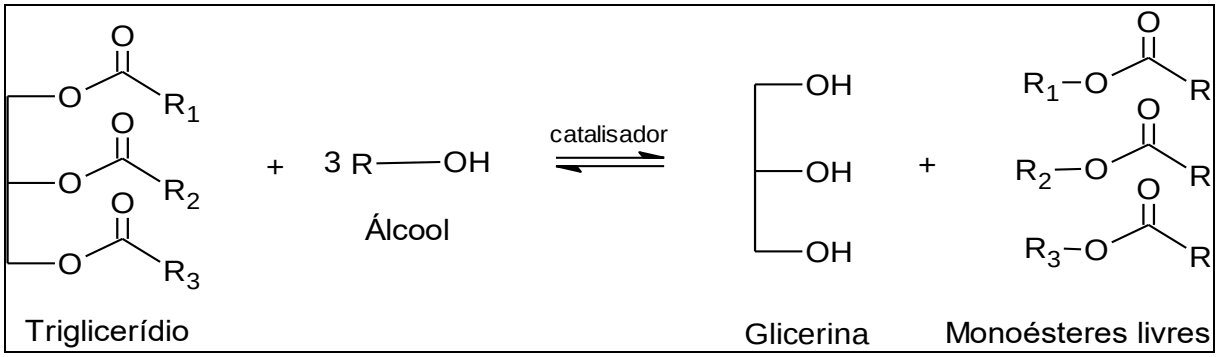
A estrutura química e as propriedades físico-químicas intrínsecas na matéria-prima são refletidas no produto final. Uma das propriedades é a acidez, que consiste na quantidade de grupos de ácidos carboxílicos em um composto químico tal como o ácido graxo ou uma mistura de compostos. O valor do índice de acidez é a massa de KOH em miligrama que é necessário para neutralizar 1 g de uma substância química. Quando o percentual de ácido graxos livres é abaixo de 3% o melhor processo é a transesterificação. Para valores superiores a 3%, essa acidez provoca problemas operacionais, tais como a

corrosão, entupimento na bomba e formação de depósitos (Pereira, 2017). Esses problemas podem ser amenizados pela reação de esterificação.

2.1.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado. Atualmente, para produção de biodiesel pode ser utilizado diversos tipos de álcoois, preferencialmente, os de baixo peso molecular como metanol, etanol, propanol e butanol, sendo os mais estudados os álcoois metílico e etílico por possuírem uma cadeia curta fazendo com que o impedimento estérico seja menor (Sorgatto *et al.*, 2019). A Figura 1 apresenta de maneira genérica a reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool na presença de um catalisador formando a glicerina e monoésteres de ácidos graxos.

Figura 1. Reação geral de transesterificação dos triglicerídeos.



Fonte: (Sorgatto et al., 2019).

Essa reação se processa comumente na presença de um catalisador de caráter básico para gerar biodiesel e glicerina. Como a reação de transesterificação é reversível, o álcool, em geral, é adicionado em excesso para deslocar o equilíbrio para direção dos produtos e garantir maior rendimento (Vieira *et al.*, 2018). Ao término da reação de transesterificação, o biodiesel e a glicerina irão formar duas fases distintas e os reagentes não consumidos. Essas fases podem ser separadas por decantação. A fase contendo biodiesel pode ser purificada por lavagem, secagem e posterior filtração para remover os traços de catalisador, o álcool residual e a água (Rodrigues, Bordado e Santos, 2017).

Esse tipo de processo reacional vem sendo base de várias pesquisas com diferentes matérias-primas. Hatrooshi, Eze e Harvey (2020) produziram biodiesel a partir de óleo de fígado de tubarão via transesterificação metílica, utilizando o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o hidróxido de sódio (NaOH) como catalisadores. Devido aos altos níveis de ácidos graxos livres, a transesterificação catalisada por NaOH foi menos efetiva resultando em conversão de 12% após 60 min. Enquanto o processo catalisado pelo ácido apresentou uma conversão de 40%, depois de 15 min, em ésteres metílicos de ácidos graxos. A transesterificação catalisada por H_2SO_4 converteu 99% de óleo residual de fígado de tubarão em biodiesel após 6,5 h.

Benedictto *et al.* (2019) fizeram uso da transesterificação metílica para converter óleo de girassol em biodiesel na presença de óxido de magnésio (MgO) e óxido de magnésio dopado com potássio (K^+ / MgO). Para o sistema empregando MgO a conversão

após 15 horas de reação foi de 45%, já para o sistema utilizando K^+ / MgO a conversão alcançou 98% em 30 minutos de reação. Em seguida houve a recuperação do catalisador K^+ / MgO e a reutilização em um novo processo de transesterificação, obtendo um percentual de conversão de 50% em 120 minutos, essa desativação foi justificada em termos de lixiviação do K^+.

Mohamad *et al.* (2018) realizaram o estudo da transesterificação do óleo de palma em biodiesel utilizando o metanol e catalisando a reação com o óxido de cálcio (CaO) e óxido de cálcio impregnado com dióxido de titânio (CaO-TiO_2) na proporção de 1:1. O maior rendimento foi observado aos 150 minutos de reação, que foram 90% para o CaO e 93,33% para o CaO-TiO_2. A adição do TiO_2 ao CaO melhorou a propriedade catalítica, aumentando a área superficial e a resistência dos sítios básicos, aumentando assim o desempenho catalítico do CaO-TiO_2.

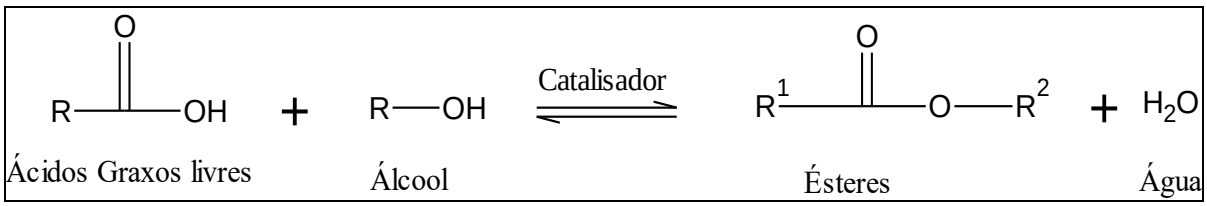
Son *et al.* (2018) produziram biodiesel a partir de borras de café úmidas com metanol supercrítico sem qualquer processo de pré-secagem. O metanol em condição extrema de temperatura e pressão substituiu o uso de catalisador e produziu biodiesel via transesterificação *in situ* induzindo borras de café mais porosas e aumentando a eficiência da extração e conversão de lipídios. O melhor resultado de conversão foi de 86,33%, em condições reacionais de 270 ºC, no tempo de 20 min e na razão molar álcool:óleo de 5:1.

Rocha, Oliveira e Franca (2019) utilizaram carvão ativado sulfonado, produzido a partir de sabugo de milho, como material precursor na reação de transesterificação etílica de óleo de soja assistida por micro-ondas. Em condições operacionais: razão molar álcool:óleo de 6:1, tempo de reação de 20 minutos, resultando em rendimento de 88,7%. Como o processo foi através de catálise heterogênea, isso permitiu a recuperação por centrifugação e reutilização do catalisador, o qual foi reutilizado em outros cinco ciclos de reação de transesterificação subsequentes sem perda de sua atividade catalítica. Para os cinco ciclos, nas mesmas condições operacionais, o rendimento do éster permaneceu constante no valor médio de 88 ± 0,9%.

2.1.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

O processo de obtenção de ésteres a partir da substituição da hidroxila (–OH) de um ácido carboxílico por um radical alcoxíla (–OR), proveniente do álcool, e geralmente, na presença do catalisador, é chamado de esterificação. Nessa reação, os ácidos carboxílicos reagem com álcoois para formar ésteres através de uma reação de condensação catalisada por ácido, orgânico ou inorgânico, forte, como ilustrado na Figura 2 (Čebular, Božić e Stavber, 2019). A esterificação vem sendo considerada uma rota promissora para a obtenção do biodiesel. São aplicados nesse tipo de processo, de uma forma geral, apenas álcoois de cadeia curta. Isso acontece porque estes álcoois apresentam uma maior reatividade química e uma menor possibilidade de prejudicar a velocidade da reação por impedimento estérico, já que os grupos grandes, próximos a área de reação, reduzem a reatividade dos reagentes devido ao grande volume que as moléculas ocupam (Osatiashtiani *et al.*, 2016).

Figura 2. Reação genérica de esterificação de ácidos graxos livres.



Fonte: (Osatiashtiani et al., 2016).

A literatura reporta, nos últimos anos, pesquisas no âmbito da reação de esterificação direta com ácidos ou compostos químicos acidificados. Mueanmas *et al.* (2019) em uma investigação sobre produção de biodiesel via esterificação metílica, utilizando o óleo extraído do bagaço de café como matéria-prima e H_2SO_4 como catalisador, alcançaram rendimento reacional acima de 95% na temperatura de 65 ºC, no tempo de 97 min e razão álcool:óleo 9:1. Como já relatado, a catálise homogênea apresenta suas desvantagens em relação a heterogênea, o que faz com que catalisadores desse tipo seja difícil de remover do meio reacional.

Akinfalabi *et al.* (2019) realizaram o procedimento de esterificação direta para converter óleo de palma nas seguintes condições: tempo de reação de 90 min, temperatura de 65 ºC, razão molar metanol:óleo de 10:1. O rendimento obtido foi superior a 97% de ésteres metílico de ácido graxos, determinado pelo método analítico potenciométrico AOCS Ca 5a-40, que consiste na porcentagem em peso de ácidos graxos livres em relação ao ácido graxo predominante antes da conversão.

Reis *et al.* (2015) numa avaliação da resina sulfônica Amberlyst-35 como catalisador em reações de esterificação para a obtenção de biodiesel, utilizaram vários ácidos graxos (palmítico, oleico, esteárico e láurico) provenientes da destilação dos óleos vegetais de soja, coco e palma, assim como utilizaram diferentes álcoois metílico, etílico e butílico. Os melhores resultados de conversão em biodiesel foram obtidos na reação com butanol (láurico 100%, palmítico 97%, esteárico 100% e oleico 95%), seguido do metanol e etanol. As condições reacionais consistiram em relação álcool/ácido de 10:1, quantidade de catalisador de 5% (m/m, em relação ao ácido), sob agitação magnética por 6 h. As temperaturas das reações foram distintas para cada tipo de álcool, levando em consideração o ponto de ebulição de cada álcool no meio reacional, para o metanol a temperatura foi de 90 °C, no caso do etanol foi de 120 °C e no caso do butanol foi de 140 °C. Os autores afirmaram que o resultado da reação com butanol foi melhor devido, provavelmente, a maior temperatura de reação, comparada com a dos demais álcoois testados.

Wang *et al.* (2019) conseguiram resultados consideráveis na reação de esterificação metílica do ácido palmítico, com 92% de conversão, catalisado por ácido fosfotúngstico (heteropoliácido a base de fósforo e tungstênio) à temperatura de 65 ºC, proporção molar álcool:óleo 18:1 e no tempo reacional de 8 h.

O óleo de buriti (extraído do fruto da palmeira) serviu como base de pesquisa para Pantoja *et al.* (2019). Os autores conseguiram converter o óleo em ésteres metílicos via esterificação, usando o H_2SO_4 como catalisador, o melhor resultado obtido foi de 96,6% de conversão, sob condições experimentais: temperatura 50 ºC, no tempo de 14 h, relação molar álcool:óleo de 18:1. Como já relatado, a catálise homogênea apresenta suas

desvantagens em relação a heterogênea o que faz com que catalisadores desse tipo seja difícil de remover do meio reacional.

Farabi *et al.* (2019) sintetizaram carvão em pó a partir da pirólise da casca de palmeira e bambu, separadamente. O carvão em pó foi submetido a um processo de ativação via sulfonação por tratamento térmico com ácido clorosulfônico concentrado e aplicado na reação de esterificação metílica. Nas condições, metanol:óleo de palma de 15:1, temperatura de 65 ºC e tempo de reação de 2 h. O resultado na conversão de óleo de palma em ésteres foi de 95% e 97%, usando o pó de carbono da casca de bambu e da casca de palmeira respectivamente.

Pozzo *et al.* (2019) avaliaram a atividade catalítica da zeólita, na forma de prótons (HY 80), na síntese dos ésteres metílicos de óleo de soja por reação de esterificação. Observaram a conversão de ácidos graxos livres em torno de 95% após 6 horas de reação, sob condições de temperatura de 68 ºC, e proporção molar álcool:óleo 6:1. Os autores sugerem que a síntese biodiesel a partir de matérias-primas com alta acidez pode ser realizada usando uma esterificação de pré-tratamento catalisada por zeólita.

Os ésteres são, geralmente, obtidos a partir da reação do ácido graxo com um álcool. Como a reação de esterificação é reversível e lenta, é necessário um catalisador ácido para acelerar a reação, devido à necessidade de prótons para iniciar a reação. As reações de esterificação podem ser realizadas, preferencialmente, utilizando catalisadores homogêneos ácidos, mas esse processo tem efeito tóxico, corrosivo e são difíceis de serem removidos da mistura reacional. Em contrapartida, os catalisadores heterogêneos são propícios para a substituição dos catalisadores homogêneos, de modo geral, na obtenção de ésteres derivados de óleos residuais (Yilmaz, Sert e Atalay, 2018).

Em alguns processos é necessário fazer adaptações para realizar a produção de biodiesel. Silva, Farias e Costa (2019) avaliaram o tratamento térmico do catalisador magnético ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$) aplicado na produção de biodiesel, converteram óleo de fritura por transesterificação e esterificação simultânea. Os autores fizeram a conversão via etílica e metílica a fim de comparar as fases ativas, nas condições reacionais: temperatura 180 ºC, razão molar álcool:óleo 12:1 e no tempo de 1 h. Eles constataram que a rota metílica teve a melhor atividade catalítica. A maior conversão foi de 84,1% para a rota metílica e 71,1% para a etílica. Os autores justificaram tal resultado pelo fato de o metanol ser mais reativo e o mais usado nestas reações por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade), levando a maiores conversões. Porém, os autores ressaltaram que a diferença de 13% a favor da rota metílica, não se torna significativo considerando a toxicidade do metanol, a sua produção e seu valor agregado de mercado, visto que é proveniente do petróleo.

Kumar e Purayil (2019) em seus estudos de otimização da produção de ésteres etílicos a partir de óleo de amendoim realizaram o procedimento em duas etapas. Primeiro diminuíram a quantidade de ácidos graxos livres por esterificação de 4,85% para 0, 86%, utilizando as condições reacionais: razão molar álcool:óleo 6:1, à 60 ºC, tempo de 2 h e na presença do ácido sulfúrico como catalisador. Na segunda etapa foi realizado a transesterificação nas condições reacionais: molar álcool:óleo 9:1, temperatura de 60 °C, no tempo de 90 min e catalisaram com 1% de hidróxido de potássio. O resultado obtido nessas condições foi de 95,49% de biodiesel.

Satraidi *et al.* (2019) avaliaram a produção de biodiesel a partir da reação simultânea de esterificação e transesterificação. O catalisador utilizado foi o CaO, obtido através de osso de frango, e impregnado com cloreto férrico ($FeCl_3$). A matéria-prima

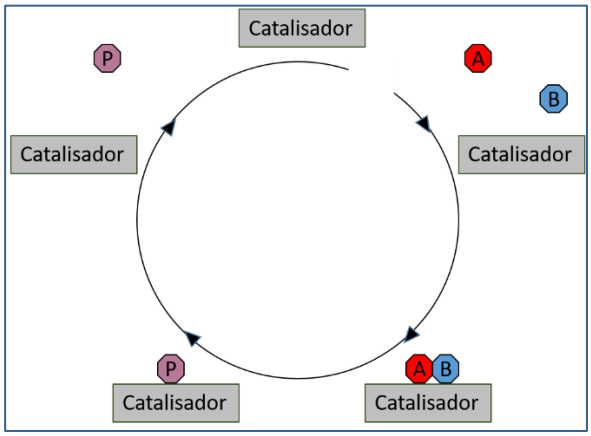
empregada foi o óleo de cozinha usado e a reação foi submetida a condições: razão molar metanol:óleo 8:1, na temperatura de 65 ºC e tempo reacional de 3 h, obtendo um rendimento de 22% de biodiesel. Os autores afirmaram que a quantidade de álcool utilizado influenciou no rendimento.

2.2. CATALISADORES

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido ou alterado permanentemente durante o processo. Ele funciona ao reduzir a energia de ativação necessária para que a reação ocorra, facilitando a formação dos produtos. Os catalisadores são amplamente utilizados em processos industriais, como na produção de combustíveis, produtos químicos e alimentos.

Baskar, Selvakumari e Aiswarya (2017) reportaram que para a obtenção do biodiesel, o processo de catálise pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático. No entanto, os processos de catálise foram introduzidos em 1835 por Jacob Berzelius, sugerindo que pequenas quantidades de uma fonte externa poderiam afetar significativamente o curso de uma reação química devido a uma força catalítica. Kakaei, Esrafili e Ehsani (2019) e Bernado-Gusmão, Pergher e Santos (2017) definiram os processos de catálise como a adição em pequenas quantidades de uma substância que influencia a cinética de uma reação química sem que ela seja intrinsecamente consumida. A adição do catalisador (Figura 3) visa diminuir a energia de ativação (Ea) da reação, isto é, a energia mínima necessária para que se inicie a transformação de reagentes em produtos, diminuindo assim o caminho convencional da reação, como ilustrado na Figura 4.

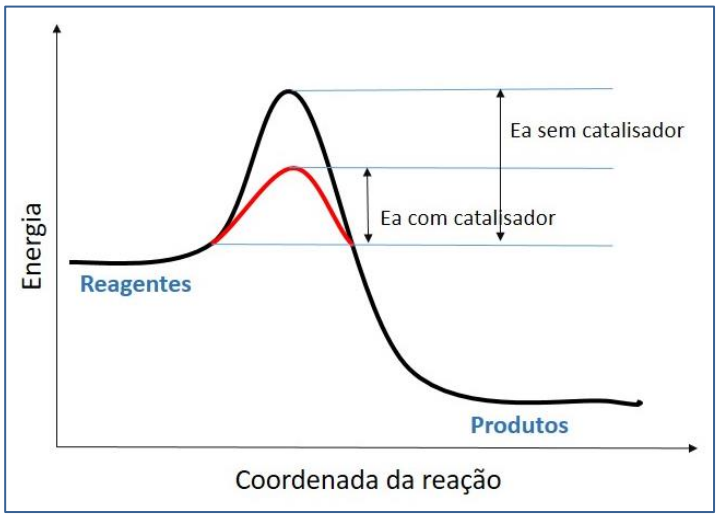
Figura 3. Esquema da influência do catalisador na reação química.



Fonte: Adaptada de (Kakaei Esrafili e Ehsani, 2019).

A reação catalítica consiste em várias etapas nas quais os reagentes (A e B) absorvem e reagem com o catalisador, formam o produto (P) e, finalmente, se separam do catalisador. Então, o catalisador liberado está pronto para entrar em um novo ciclo catalítico (Kakaei, Esrafil e Ehsani, 2019).

Figura 4. Ilustração esquemática da cinética reacional com e sem o uso de catalisador.



Fonte: Adaptada de Vallence, 2017.

Embora esse tipo de processo faça com que a reação ocorra mais rápido, o catalisador se faz presente apenas para impulsionar e acelerar, não modificando a composição do equilíbrio da reação. Em geral, os processos de catálises empregados para a produção de biodiesel são classificados quanto à fase em que os catalisadores se apresentam com os reagentes.

A catálise homogênea é definida como sendo aquela que ocorre quando reagentes e catalisador se encontram em uma mesma fase do sistema reacional (Baskar, Selvakumari e Aiswarya, 2017). Apresenta alta seletividade, alto rendimento, ocorre em temperaturas amenas, e os parâmetros reacionais como temperatura e pressão podem ser facilmente controlados. No entanto, existem as dificuldades durante a etapa de purificação do biodiesel, ocorre corrosão dos equipamentos utilizados na reação, juntamente com alguns resíduos gerados na reação, o que pode aumentar os custos do produto final (Abdullah *et al.*, 2017).

Na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes encontram-se, necessariamente, em fases distintas (fase gasosa ou líquida e catalisador sólido). Ela prossegue através da adsorção de uma ou duas moléculas reagentes na superfície do sólido, aumentando a concentração dos reagentes na superfície. Como consequência, apresenta algumas vantagens em relação a catálise homogênea como a separação e recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação, a facilidade de separação e purificação do biodiesel do meio reacional, a recuperação do excesso de álcool por destilação, a separação da glicerina do biodiesel por decantação e a reutilização do catalisador (Thangaraj *et al.*, 2019).

Várias classes de compostos químicos têm sido propostas como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel via catálise heterogênea (Salvador *et al.*, 2016). Os óxidos inorgânicos se adéquam perfeitamente dentro da descrição e por isso vêm sendo investigados na literatura para produção de biodiesel, sendo comum o uso de óxidos simples ou mistos (Cintra *et al.*, 2017).

A catálise por óxidos metálicos é uma das mais importantes, pois abrange a maioria dos processos e das famílias de catalisadores utilizados industrialmente, como sílica,

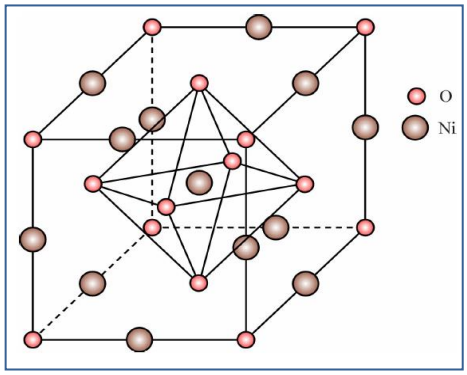
alumina, argilas, zeólitas, TiO_2, ZnO, ZrO_2, porosas e mesoporosos, polioxometalatos (POM), a família dos fosfatos (por exemplo, VPO, $FePO_4$, ácido fosfórico de sílica (SPA)), óxidos mistos multicomponentes (molibdatos, antimonatos, tungstatos, entre outros), perovskitas, hexaaluminatos, entre outros. Os óxidos metálicos tornaram-se proeminentes em meados da década de 1950, quando foram utilizados para catalisar uma grande variedade de reações, em particular as de oxidação e as de ácido-base (Védrine, 2017).

De todos os óxidos metálicos investigados, os de metais de transição podem apresentar sítios ácidos e básicos de Lewis ou de Bronsted e tal característica, teoricamente, permite o uso deste em diversos processos catalíticos. Entre eles os de transição do bloco d, que mudam com facilidade seus estados de valência e com isso mostra um bom desempenho de oxidação por causa da variável estrutura eletrônica (Hara, Nakajima e Kamata, 2015). O óxido de níquel se destaca em favor de sua alta atividade catalítica em muitos processos de catálise, baixo custo e grande abundância (SEO, 2018).

2.2.1. ÓXIDO DE NÍQUEL

O óxido de níquel (NiO) adota a estrutura do cloreto de sódio (NaCl), a estrutura conceitualmente simples e comumente conhecida como estrutura de sal de rocha (Gracien *et al.*, 2019). A Figura 5 ilustra a estrutura cúbica de fase centrada, em que o átomo de níquel assume posições intersticiais em coordenação octaédrica, enquanto os átomos de oxigênio ocupam as extremidades dos octaedros (Chen *et al.*, 2017).

Figura 5. Modelo estrutural do Óxido de Níquel.



Fonte: (Faria, 1997).

Como muitos outros óxidos metálicos, o NiO é muitas vezes não estequiométrico, o que significa que a relação Ni:O desvia de 1:1. Os estados Ni^{2+} e O^{2-} são constituídos durante a formação do composto. Pode-se também dizer que tal redistribuição de carga resulta da forte hibridação dos estados 3d (Ni) -2p (O), os quais os átomos de níquel são capazes de doar dois elétrons e os átomos de oxigênio energeticamente aceita esses dois elétrons, tornando-se íons (Chauhan e Tiwari, 2018).

O óxido de níquel é um importante material por atuar como catalisador em oxidações e reduções possuindo propriedade óptica, elétrica e magnética (Tian *et al.*,

2018). Tem sido usado como material antiferromagnético, filmes eletrocrômicos, materiais heterogêneos catalíticos, supercapacitores eletroquímicos, amplificador óptico e *lasers* sintonizáveis, dispositivos fotovoltaicos, adsorventes de sensores de gás, sensores químicos funcionais e como fotocatalisador (Amirzhanova *et al.*, 2019).

Além de ser utilizado como fotocatalisador na forma de nanopartículas, o NiO apresenta características únicas e bom desempenho durante o processo. Bashir *et al.* (2019) relataram que, dependendo de sua utilização, as nanopartículas de NiO têm maiores potenciais como fotocatalisadores em comparação com outras nanopartículas como TiO_2, CeO_2, ZnO, Fe_2O_3. Os autores também sintetizaram as nanopartículas de NiO pelo método de biossíntese, calcinaram a 500 °C por 2 h e aplicaram na fotodegradação de cianeto livre, em que a eficiência máxima de oxidação fotocatalítica foi de 84% após a irradiação da luz ultravioleta por 30 min.

Nanopartículas de NiO foram sintetizadas por decomposição do acetato de níquel a 500 ºC por 2 h e utilizadas como eletrocatalisadores, por Yang *et al*. (2019), no crescimento de nanotubos de carbonos com o intuito de promover a reação de evolução de hidrogênio em solução alcalina. Os autores destacaram o material como promissor em dispositivos de separação de água para produção em longa escala de combustível de hidrogênio.

Sutar, Barkul e Patil (2019) prepararam NiO em escala nano pelo método de precipitação para aplicação na redução catalítica do p-nitrofenol e do p-aminofenol. O catalisador NiO calcinado a 500 ºC por 4 h se mostrou ativo para as reduções, principalmente, para a do p-nitrofenol. Os autores avaliaram que o catalisador tem uma atividade consideravelmente boa para esta reação do que outros catalisadores, devido as propriedades que o NiO apresenta.

Diante das propriedades que o óxido de níquel apresenta, ele vem sendo bastante investigado na literatura. Na Tabela 1 se encontram alguns trabalhos com os métodos de obtenção, bem como as temperaturas de calcinações e algumas das aplicações no vasto campo de possibilidades que este catalisador apresenta.

Tabela 2. Trabalhos envolvendo processos catalíticos baseados em óxidos de níquel.

Ordem	Referência	Método	Temperatura(ºC)	Aplicações
1	Bashir *et al.* (2019)	Biossíntese	500 por 2h	fotodegradação de cianeto livre
2	Yang *et al.* (2019)	Decomposição química	500 por 2h	Produção de hidrogênio
3	Sutar, Barkul e Patil (2019)	Precipitação	500 por 4h	redução catalítica do p-nitrofenol e do p-aminofenol
4	Caldas *et al.* (2015)	Sol-gel	400 por 4h	Produção de pilhas a combustível.
5	Melo *et al.* (2006)	Precursores poliméricos	800 por 4h	Materiais fotoluminescentes
6	Krishnakanth *et al.* (2016)	Coprecipitação	400 e 700 por 2h	Estudo das propriedades estruturais e magnéticas
7	Thambidurai *et al.* (2020)	Coprecipitação	400 por 2h	Atividade bactericida
8	Abreu *et al.* (2017)	Coprecipitação	1000 e 1100 por 2-4h	Biodiesel
9	Harraz *et al.* (2010)	Sol-gel	750 por 5 h	Fotodegradação de EDTA
10	Oliveira *et al.* *(*2016)	Hidrotermal	300 por 2h	Oxidação do metanol

Fonte: Própria, 2020.

O método sol-gel observado na Tabela 1 é descrito como a preparação de polímeros inorgânicos ou cerâmicas a partir da solução através de uma transformação de precursores líquidos para uma solução coloidal e, finalmente, para uma estrutura de rede chamada gel (Danks, Hallb e Schnepp, 2016; Esposito, 2019). Ainda de acordo com os métodos descritos na Tabela 1, o método de coprecipitação consiste basicamente em uma reação química entre o precursor e o mineralizante sob aquecimento e agitação (Accardo *et al.*, 2019), o método poliol consiste na redução de um sal inorgânico, por um poliol, geralmente o etilenoglicol, a elevadas temperaturas (Moumen *et al.*, 2019).

2.2.2. MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS (PECHINI)

O método dos precursores poliméricos vem se destacando por seu custo-benefício, simplicidade, qualidade cristalina, alta homogeneidade e controle exato de estequiometria na síntese de partículas de tamanho nanométrico, além de garantir alta reprodutibilidade do material (Lima *et al.*, 2020). Esse método é uma derivação do método Pechini (1967), o qual consiste em polimerizar uma solução de etilenoglicol, ácido cítrico, e íons metálicos na forma de nitratos, cloretos, oxalatos e acetatos com base na quelação ou complexação do metal, distribuídos de forma homogênea por toda a estrutura polimérica.

Existem vários trabalhos na literatura reportando óxidos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, entre eles óxidos de zircônio, titânio, silício, zinco, ferro, cromo, estanho, nióbio, entre outros. Esses óxidos podem ser obtidos na forma pura, dopados ou sulfatados para melhorar suas propriedades.

Li *et al.* (2019) sintetizaram compósitos a base de óxido de estanho dopado com antimônio ($Sb_x Sn_{1-x} O$) nas razões molares [Sb]/[Sn] de 0,5%, 15%, 25%, 35% e 50% pelo método dos precursores poliméricos. O óxido dopado revestiu o dióxido de titânio (TiO_2). A mistura foi calcinada a 200, 400, 550, 650 e 800 °C por 2 h. O aumento da temperatura de calcinação resultou em picos característicos mais intensos e mais estreitos com tamanho médio das partículas de 9,93 nm, sugerindo a melhor qualidade cristalina na dopagem de 35% de antimônio.

Gonçalves *et al.* (2019) descreveram o desenvolvimento de SiO_2 por dois métodos químicos diferentes: precursor polimérico e sol-gel. Essas amostras foram utilizadas como adsorventes de íons metálicos Mn (II). O SiO_2 obtido pelo método precursor polimérico apresentou a maior capacidade de adsorção, provavelmente, devido a sua maior área específica.

Oliveira *et al.* (2018) sintetizaram pelo método dos precursores poliméricos o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de zinco dopado com nitrogênio (ZnO:N) e avaliaram a fotoatividade em reações redox. Dentre as amostras analisadas, o ZnO foi a que apresentou menor tamanho de cristalito (14 nm) e, apesar disso, apresentou uma das menores atividades fotocatalíticas na produção de CH_4 pela degradação do corante rodamina B, sugerindo que a possível presença de nitrogênio na rede cristalina de ZnO pode afetar positivamente o desempenho fotocatalítico do material.

2.2.3. ÓXIDOS SULFATADOS

Os catalisadores sólidos sulfatados são descritos na literatura como catalisadores superácidos. Óxidos metálicos podem passar pelo processo de sulfatação para se tornarem catalisadores sólidos superácidos. Esses tipos de catalisadores são responsáveis por substituir ácidos como: H_2SO_4, fluorídrico (HF), fosfórico (H_3PO_4), clorídrico (HCl) e ácido p-tolueno sulfônico ($CH_3C_6H_4SO_3H$), uma vez que esses ácidos aplicados na reação de esterificação via catálise homogênea, promovem excelentes resultados. Porém, sua remoção do meio reacional após a conversão de ácidos graxos em ésteres se torna difícil dificultando a sua reutilização, além de provocar corrosão dos equipamentos utilizados na reação. Concomitantemente, tem se pensado na utilização de catalisadores ácidos heterogêneos para diminuir esses problemas durante o processo (Niu *et al*., 2018).

Istadi *et al.* (2015) destacaram que a superacidez em óxidos metálicos é devido a formação de sítios ácidos de Bronsted próximos aos sítios ácidos de Lewis nos quais a interação entre os dois aumenta a atividade catalítica dos catalisadores. A presença dos íons sulfato causam uma deficiência de carga no íon metálico formando os sítios ácidos de Lewis, já os sítios ácidos de Bronsted estão presentes devido a presença de água na estrutura do material.

Os óxidos de metais sulfatados têm sido um dos ácidos sólidos mais estudados devido a sua forte acidez e alta atividade em diversas reações orgânicas, como abertura de anéis, acoplamento e alquilação a temperaturas mais baixas. Na Tabela 2 encontram-se alguns trabalhos de óxidos sulfatados, bem como suas aplicações em diversas reações. Na Tabela 2 observa-se dois métodos de sulfatação, o método de sulfatação por imersão que consiste na agitação do óxido já preparado imerso em solução contendo íons sulfato e o segundo consiste na impregnação de íons sulfato durante a preparação do óxido de interesse.

Tabela 3. Trabalhos baseados em vários óxidos sulfatados.

Seção	Método de sulfatação	Materiais sulfatados	Aplicações	Referências
1	Imersão	ZrO_2	Inversão da sacarose e esterificação da glicerina	Miranda *et al.* (2015)
2		Ti/ZrO_2	Redução de NO	Fan *et al.* (2017)
3		Fe_2O_3, TiO_2 e ZrO_2	Conversão de ciclohexano a alcanos na faixa do diesel	Mao, Ma e Wang (2010)
4		Fe_2O_3- SiO_2	Síntese de éteres polioximetilenodimetilados	Li *et al.* (2015)
5	Impregnação	Ni/ZrO_2	Isomerização do n-hexano	Kamoun *et al.* (2012)
6		ZrO_2	Produção de biodiesel	Luo *et al.* (2017)
8		ZrO_2	Esterificação do ácido acético	Liao *et al.* (2011)
9		ZrO_2	Obtenção da cumarina	El-Dafrawy *et al.* (2017)

Fonte: Própria, 2020.

Óxidos sulfatados têm sido também empregados como catalisadores na reação de esterificação como relata El-Dafrawy *et al.* (2017) e Da Conceição *et al.* (2016). Da Conceição *et al.* (2016) fizeram uso de óxido de nióbio sulfatado como catalisador na

obtenção de ésteres etílicos através do óleo de palma, utilizando reação de transesterificação e esterificação simultânea e conseguiu teor de ésteres na reação de 99,2% e a viscosidade em torno de 4,5 mm^2/s.

Na Tabela 2 foi observado que um dos óxidos de maior interesse para a sulfatação descrito na literatura é o ZrO_2. Miranda *et al.* (2015) sulfataram o ZrO_2 pelo método de imersão. A amostra foi mergulhada em 15 mL de solução de H_2SO_4 1M por 30 min. A solução foi agitada suavemente com uma barra magnética e mantida a 50 °C. O sólido final foi então filtrado à vácuo e seco durante a noite a 100 °C num forno. O material foi finalmente calcinado a 400 °C em ar por 2 h.

Luo *et al.* (2017) sulfataram o ZrO_2 por dois métodos diferentes e aplicaram na reação de transesterificação. O primeiro foi durante a obtenção do ZrO_2, o qual chamou de método de um modelo de cristal líquido (LCT) em etapa única, e calcinado a diferentes temperaturas (400, 550, 650 ºC). O segundo procedimento foi por impregnação e calcinado a 550 ºC. Os autores chegaram à conclusão de que o método LCT de um passo, comparado à rota convencional de dois passos, alcançou a síntese bem-sucedida de nanopartículas mesoporosas de 4,6 nm com maior área de superfície (162 m^2/g), favorecendo a formação de mais sítios ácidos, maior acidez e menores partículas de ZrO_2 tetragonal. Melhorando assim o desempenho catalítico da sulfatação para a produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja com metanol.

El-Dafrawy *et al.* (2017) sintetizaram ZrO_2 dopado com Zn pelo método de precipitação. Em seguida realizaram a sulfatação por impregnação e calcinaram nas temperaturas 400, 500, 600 e 800 ºC por 3 horas para obtenção de cumarina a partir de plantas. A amostra calcinada à 600 ºC foi a que promoveu o maior rendimento na reação, maior quantidade de cumarina. Ao aumentar a temperatura de calcinação para 800 ºC, a produção de cumarina diminuiu. Os autores atribuíram essa diminuição ao enxofre (grupo do sulfato) na superfície da amostra, que é responsável pelos sítios ativos da zircônia sulfatada, que se decompõe. Segundo estes autores, o teor de enxofre é inversamente proporcional à temperatura de calcinação, de modo que, a atividade do catalisador diminui com o aumento na temperatura de calcinação.

Diante de toda a contextualização, com o intuito de obter um catalisador com efetiva atividade catalítica e que apresenta características ácida, foi relatado no tópico seguinte a metodologia de preparação do NiO simples, através do método dos precursores poliméricos, e o óxido de níquel sulfatado ($NiO\text{-}SO_4$) por imersão, pela simplicidade do processo. Uma vez que, na literatura, a luz do nosso conhecimento, não foi encontrado relatos para este tipo de óxido sulfatado como catalisador na reação de transesterificação e esterificação de ácidos graxos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os reagentes utilizados para a preparação do óxido de níquel, simples e sulfatados, pelo método dos precursores poliméricos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 4. Reagentes utilizados na preparação do óxido de níquel simples e sulfatado.

Reagente	Fórmula	Pureza	Fabricante
Nitrato de níquel	$Ni(NO_3)_2.6H_20$	99%	Dinâmica
Etilenoglicol	$HOCH_2CH_2OH$	99%	Synth
Ácido cítrico anidro	$C_6H_8O_7$	99%	Synth
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	95-98%	Neon

Fonte: Própria, 2020.

3.1.1. SÍNTESE DO CATALISADOR NiO

Inicialmente, seguindo a proporção molar ácido cítrico:nitrato de níquel de 3:1, pesou-se aproximadamente 7,7237 g de ácido cítrico e 3,8969 g do nitrato de níquel em uma balança analítica, depois, diluiu-se ambas as substâncias em água destilada, em béqueres diferentes. Em seguida, no ácido cítrico, sob agitação magnética constante e a temperatura em 60 ºC, foi adicionada a solução de nitrato de níquel lentamente, utilizando o auxílio de uma bureta em que o gotejamento foi mais eficaz. Depois de adicionada toda a solução de nitrato, esperou-se 15 min para garantir a total homogeneização e adicionou-se o etilenoglicol, numa proporção 40/60% em massa de ácido cítrico. Elevou-se a temperatura para 90 ºC, para que ocorresse a polimerização e a redução da solução a, aproximadamente, 30%. Posteriormente, a resina polimérica viscosa formada foi levada para uma mufla a 300 ºC por 2 horas, a fim de suceder a calcinação primária, em que há formação de um material esponjoso. A desagregação do material foi feita utilizando um almofariz e passando o pó em uma peneira de 100 *mesh*. O pó foi submetido a uma segunda calcinação a temperaturas de 600 e 700 ºC por 4 horas, com o objetivo de obter a estrutura desejada, em seguida, desaglomerado e peneirado, em peneira de 250 *mesh*. Após preparado o NiO à 600 e 700 ºC, uma parte foi caracterizado por DRX, IV, Raman e UV-Vis. E outra parte da amostra foi realizada a sulfatação.

3.1.2. SÍNTESE DO CATALISADOR NiO-SO_4^{2-}

A sulfatação foi realizada por imersão do NiO em uma solução de H_2SO_4, o método utilizado foi baseado no trabalho de Fan *et al.* (2017). As amostras de NiO calcinadas a 600 e 700 ºC foram imersas em 54 mL da solução de H_2SO_4 1 mol/L por 40 min com agitação a temperatura ambiente. Posteriormente, a fim de separar as fases, a solução foi centrifugada à 1000 rpm por 15 min, a amostra de NiO sulfatada foi transferida para um vidro de relógio e colocada na estufa para secar a 110°C por 24 horas. A desaglomeração do material foi feita utilizando um almofariz e uma peneira de 250 *mesh*, em seguida caracterizado por DRX, IV, Raman e UV-VIS.

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO NIO E NIO-SO_4^{2-}

As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão – LACOM, do Departamento de Química do CCEN na UFPB, através de uma parceria consolidada com esse grupo de pesquisa.

3.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOX

Com o intuito de avaliação das fases cristalinas formadas, bem como a organização do material a longo alcance, a análise de difração das amostras foi realizada. As amostras foram analisadas em Difratômetro de Raios X (DRX), da marca SHIMADZU, DRX-6000, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e com radiação Kα de 1.54056 Å. As fendas utilizadas foram: divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de 2θ = 10-75 °. Os parâmetros de rede foram calculados através do programa REDE 93 e PEAKFIT e a largura à meia altura (FWHM) foi calculado pelo programa PEAKFIT. O cálculo do tamanho do cristalito foi realizado a partir da Equação 1 de Scherrer (Dc).

$$Dc = \frac{0{,}9\,\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Onde: $\boldsymbol{\lambda}$ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada, $\boldsymbol{\theta}$ é o ângulo de Bragg ou ângulo de difração e $\boldsymbol{\beta}$ é a largura à meia altura do pico mais intenso.

3.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do Infravermelho permitem verificar os perfis das bandas dos espectros com base nas frequências vibracionais das moléculas possibilitando verificar as possíveis espécies químicas presentes nos materiais. As análises foram obtidas utilizando um Espectrômetro, da marca SHIMADZU modelo IRPRESTIGE-21, e foram registrados na região de 4000-400 cm^{-1} no modo transmitância. As amostras foram obtidas pelo método de pastilha de KBr, em que 1 mg de amostras foram homogeneizadas com 99 mg de brometo de potássio em um almofariz de ágata. Essa mistura foi compactada numa prensa hidráulica à 80 kgf para formação de uma pastilha.

3.2.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises Raman foram feitas com a finalidade de identificar os modos vibracionais ativos nesta técnica, referentes as ligações da estrutura dos compostos. Os espectros foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Micro-Raman InVia da marca Renishaw com lazer de Ar e potência de 20 mW, comprimento de onda de 514 nm e utilizando lente objetiva de 50x. A varredura foi feita no intervalo de 200-2000 cm^{-1}.

3.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS

Os espectros de absorção na região do UV-Vis permitiu uma avaliação das transições eletrônicas do cátion. Os espectros foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550 e registrados na região de 190 a 900 nm.

3.3. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em sistema pressurizado composto por um reator, modelo PARR 4848 do tipo autoclave, feito de aço inox, volume de 300 mL. As condições reacionais para a obtenção do biodiesel foram baseadas no trabalho de Nascimento 2018, sendo utilizados 30 g de óleo, 0,9 g do catalisador, 6:1 proporção molar etanol:óleo, 200 ºC a temperatura e 450 rpm a agitação.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando o mecanismo reacional catalítico heterogêneo básico. Inicialmente, para ativação do catalisador houve a secagem do catalisador em estufa a 110 ºC para remover a umidade. Em seguida, preparou-se o alcoóxido, a adsorção do álcool no catalisador, ou seja, colocou-se em contato 3% do catalisador com o álcool etílico em banho de gelo por 1 hora com agitação, o banho de gelo foi utilizado para evitar a evaporação do álcool. Em seguida, a mistura foi armazenada na geladeira por no mínimo 12 horas. Para o teste de transesterificação, o alcoóxido foi transferido para o reator juntamente com o óleo de soja comercial ou o óleo residual de frituras. Nas condições reacionais: temperatura de 200 ºC, taxa de aquecimento de 2 ºC/min e 450 rpm por 4 horas, o tempo de reação só foi contabilizado quando a temperatura chegou aos 200 ºC. Passado esse tempo, os produtos dos testes catalíticos foram filtrados para separar o catalisador. O produto da reação foi então lavado três vezes com água morna à 60 ºC em funil de separação. Uma vez retirada toda a glicerina, o biodiesel passou pelo processo de secagem à vácuo, e colocado na estufa a 100 ºC por 1 h para que o álcool remanescente e a água fossem completamente eliminados.

3.4. TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DOS TESTES CATALÍTICOS

Os produtos dos testes catalíticos foram avaliados por medida de viscosidade cinemática. A análise da viscosidade cinemática do biodiesel foi realizada em um viscosímetro da marca JULABO, modelo V18. Esta análise é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido relacionado ao tempo que este líquido levará para passar por um capilar sob determinada temperatura. O cálculo para a viscosidade cinemática foi realizado por meio da Equação 2.

$$\upsilon = C \times t \qquad \text{(Eq. 2)}$$

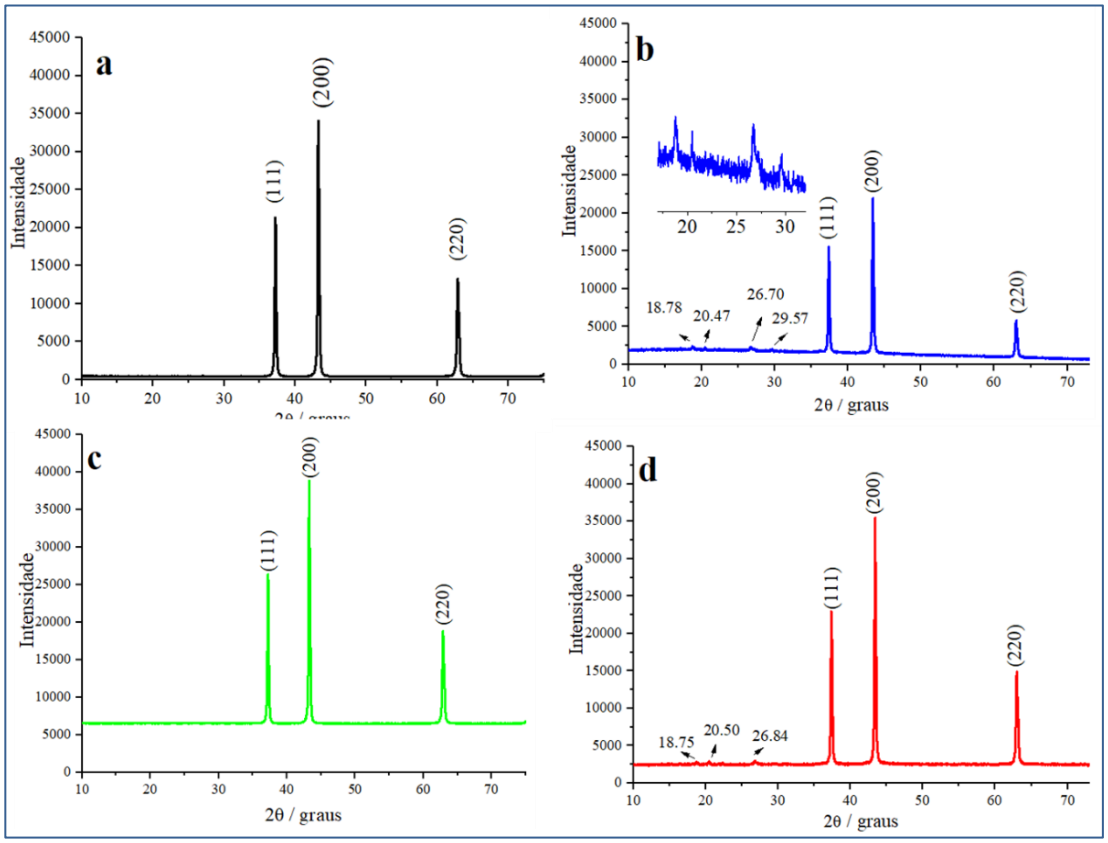
Onde: **υ** é a viscosidade cinemática, **C** é a constante capilar do viscosímetro (0,03301 mm^2/s^2) na temperatura de 40°C e **t** é o tempo de escoamento (s).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os padrões de DRX do sistema NiO, simples e sulfatado, calcinados à 600 e 700 ºC por 4 h são apresentados na Figura 6.

Figura 6. Difratogramas de Raio X: a) NiO a 600°C, b) NiO-SO42- a 600°C c) NiO a 700°C, d) NiO- SO42- a 700°C.



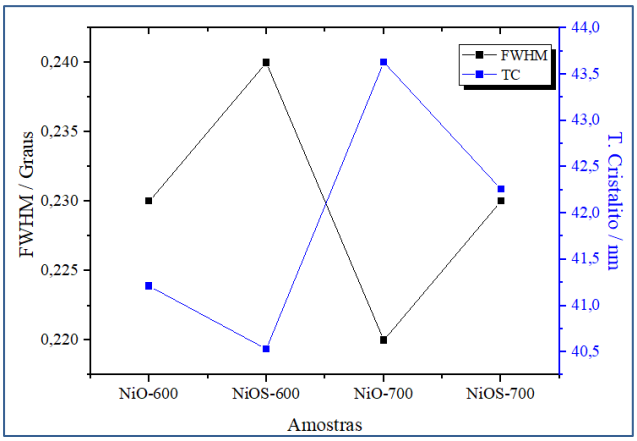
Os perfis de difração de raio X para o NiO calcinado à 600 e 700 °C (Figura 6a e 6c) apresentaram-se monofásicos e com boa cristalinidade. Em ambas as amostras, foram observados três picos bem definidos referentes aos planos cristalográficos, de acordo com os índices de Miller (111), (200) e (220) os quais estão localizados em 37,24°; 43,28° e 62,86° do 2q, respectivamente. Esses picos são referentes à estrutura cúbica de face centrada do óxido de níquel com grupo espacial Fm-3m, em conformidade com a ficha ICDD-PDF Nº 00-047-1049. Com o aumento da temperatura de calcinação foi observado que os picos tornaram-se mais intensos e definidos, indicando um aumento na cristalinidade do material.

Na Figura 6b e 6d das amostras do NiO-SO_4^{2-} calcinadas à 600 e 700 ºC observa-se uma diminuição na intensidade dos três picos relacionados ao NiO simples e o aparecimento de 4 picos de baixa intensidade na região 2q correspondente à 18,78º, 20,47º, 26,70º e 29,57º. A diminuição na intensidade indica uma possível queda na cristalinidade do material após a sulfatação, mas com a estrutura cúbica do NiO preservada. Já o aparecimento desses picos se dá em razão da presença do polimorfo $NiSO_4.6H_2O$ com estrutura tetragonal (Jenssen *et al.,* 2020). No trabalho de Wang *et al.* (2020), foi observado picos fracos em 2θ correspondente à 20,2 ° e 22,1 ° relacionado ao $NiSO_4{\cdot}6H_2O$, identificados pelo ICDD-PDF Nº 79-0189. Logo, essa formação de $NiSO_4{\cdot}6H_2O$ pode ser atribuída à interação entre os íons SO_4^{2-} e íons metálicos no processo de imersão prolongada.

Com o intuito de avaliação da organização da estrutura cristalina dos óxidos de níquel (NiO) simples e sulfatados (NiOS), em diferentes temperaturas de cristalização, foram calculados os valores de largura à meia altura (FWHM) e o tamanho de cristalito (TC), a partir dos padrões de DRX das amostras, utilizando o pico principal referente ao plano (200).

A FWHM e o tamanho de cristalito são apresentados na Figura 7.

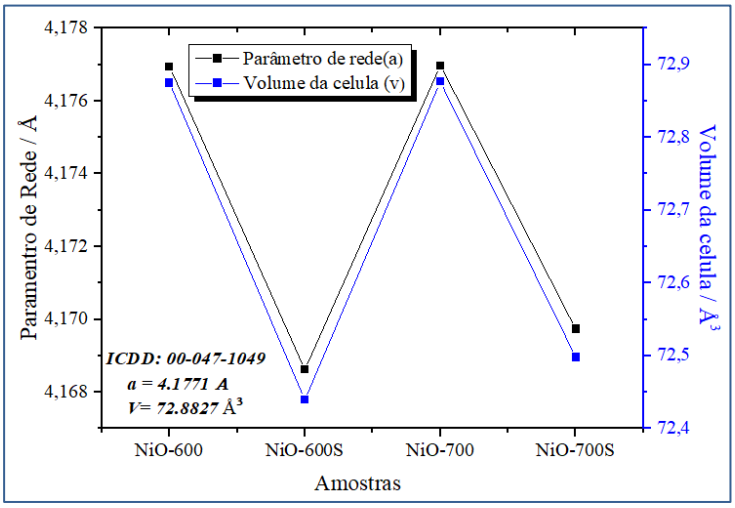
Figura 7. Valores de largura a meia altura (FWHM) e Tamanho de Cristalito (TC).



Na Figura 7, observa-se que o aumento da temperatura de cristalização dos materiais simples promoveu maior organização estrutural a longo alcance, evidenciado pela diminuição do valor de FWHM e um aumento dos valores de TC são observados. Este comportamento é esperado pois quanto maior a temperatura de calcinação, maior será os tamanhos dos cristalitos, o que pode ser atribuído à sinterização dos cristais promovido pelo tratamento térmico (Figueredo *et al.,* 2017), e provavelmente uma redução na área superficial. Em relação as amostras sulfatadas, observa-se que devido a presença dos íons sulfatos na superfície do material ocorre um aumento dos valores de FWHHM, indicativo que o íon sulfato promoveu uma desorganização na estrutura cristalina em ambas as amostras, logo, ocorreu a diminuição dos valores de TC, quando comparados com as amostras simples tratadas a 600 e 700°C.

A Figura 8 apresenta os parâmetros de rede e volume da célula unitária dos óxidos simples e sulfatados tratados à 600 e 700 °C, calculados a partir dos padrões de DRX utilizando os programas rede93 e Peakfit, conforme descrito na metodologia.

Figura 8. Parâmetros de rede e volume da célula unitária dos óxidos simples (NiO) e sulfatados (NiOS) cristalizados em diferentes temperaturas.

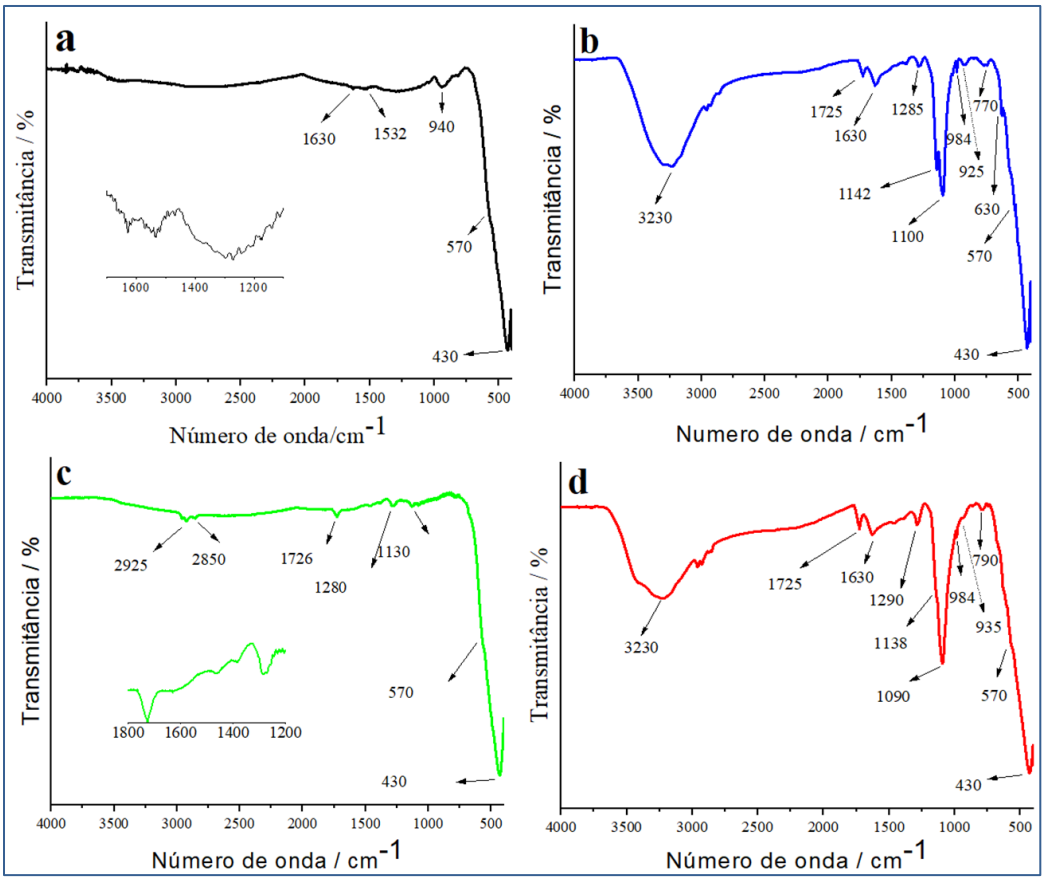


É possível observar que as amostras de NiO simples apresentam os valores de parâmetro de rede e volume da célula unitária semelhantes aos valores teóricos e, semelhante entre si. Já as amostras de NiO sulfatadas foram observadas uma diminuição no parâmetro de rede e no volume da célula unitária em relação aos valores teóricos e as amostras NiO simples. Acredita-se que a presença dos íons sulfato causam uma deficiência de carga no íon metálico, essa deficiência leva a contração da estrutura diminuindo assim o parâmetro de rede e por consequência o volume da célula será menor (Istadi *et al.*, 2015). A presença do grupo sulfato pode ser melhor explicado com base nos espectros de infravermelho.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção do infravermelho para o NiO simples e sulfatados, calcinados à 600 e 700 por 4 horas são apresentados na Figura 9.

Figura 9. Espectros de absorção na região do infravermelho: a) NiO a 600°C, b) NiO-SO42- a 600°C c) NiO a 700°C e d) NiO- SO42- a 600°C.

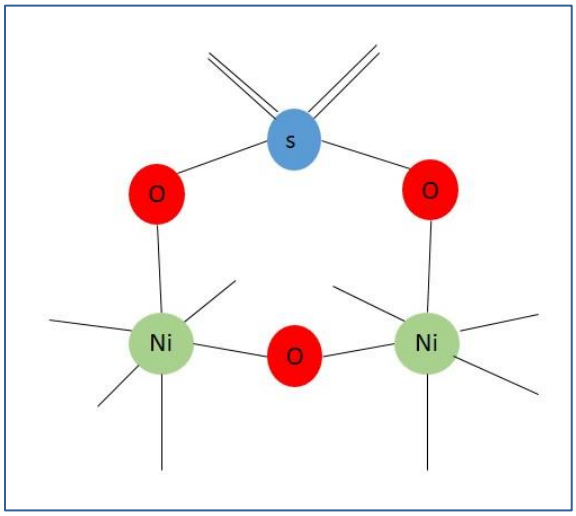


Na Figura 9a e 9c, NiO calcinado à 600 e 700 ºC, foram observadas bandas localizadas em torno de 1630, 1532, 1285, 940, 570 e 430 cm^{-1}. As bandas intensas localizadas em torno de 430 e 570 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento vibracional Ni-O, que caracteriza a formação do NiO, corroborando com os resultados de DRX e com trabalhos encontrados na literatura de Usharani e Bhattacharya (2020), Kayani *et al.* (2018) e Sheena *et al.* (2014). No estudo de El-Kemary, Nagy e El-Mehasseb (2013) foram encontradas bandas da ligação característica do NiO em torno de 425 cm^{-1}, bem como também, a presença do ombro em 570 cm^{-1}. A absorção em 1630 e 1285 cm^{-1} são referentes à molécula de água e grupos hidroxilas complexadas ao metal, respectivamente. Segundo Nakamoto (1986) o grupo aquoso pode ser distinguido do grupo hidroxila, pois o modo vibracional de deformação do grupo H-O-H é próximo a 1600 cm^{-1}, enquanto o grupo hidroxila complexada ao metal M-OH exibe um modo vibracional em torno de 1200 cm^{-1}. Já a absorção fraca localizada na região 1532 cm^{-1} do espectro corresponde ao modo vibracional de estiramento da ligação dupla C=O, acredita-se que seja referente ao grupo acetato do éster residual (Nakamoto, 1986). Com o aumento da temperatura, de 600 ºC para 700 ºC, essa banda diminuiu de intensidade, indicando que o éster residual é eliminado com o aumento da temperatura. A banda em torno de 940 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento da ligação C-O possivelmente de monóxido de carbono (Nwanya *et al.,* 2020). Na amostra de NiO calcinada a 700 ºC também foi observada bandas na região em 2925 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}, referentes aos modos vibracionais

de alongamentos das cadeias de hidrocarbonetos (CH e CH_3), ou seja, resíduo orgânico (Mapossa *et al*. 2017; Kamoun *et al.*, 2014; Silva *et al*., 2017).

Já nas amostras de NiO-SO_4^{2-} calcinadas à 600 e 700 ºC, Figura 9b e 9d, foram observadas as mesmas bandas referentes ao estiramento Ni-O, ao grupo hidroxila e o grupo aquoso. Logo, foi observado o aparecimento de bandas entre 1400 e 900 cm^{-1} referentes a interação entre o grupo sulfato (SO_4^{2-}) e os íons metálicos (M-O) na superfície do material (Wang *et al*., 2020). As bandas em torno de 1285 e 1142 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico das espécies S=O, respectivamente, indicativo que a estrutura bidentada foi formada entre as espécies SO_4^{2-} e os íons metálicos, conforme ilustrado na Figura 10 (Wang *et al*., 2020 e Kamoun *et al*., 2014). Essa banda em torno de 1280 cm^{-1} também foi observada nas amostras de NiO simples, porém de menor intensidade, sendo uma sobreposição de bandas referente ao grupo hidroxila e ao grupo sulfato.

Figura 10. Esquema da estrutura bidentada do íon sulfato ligado à superfície do óxido de níquel.



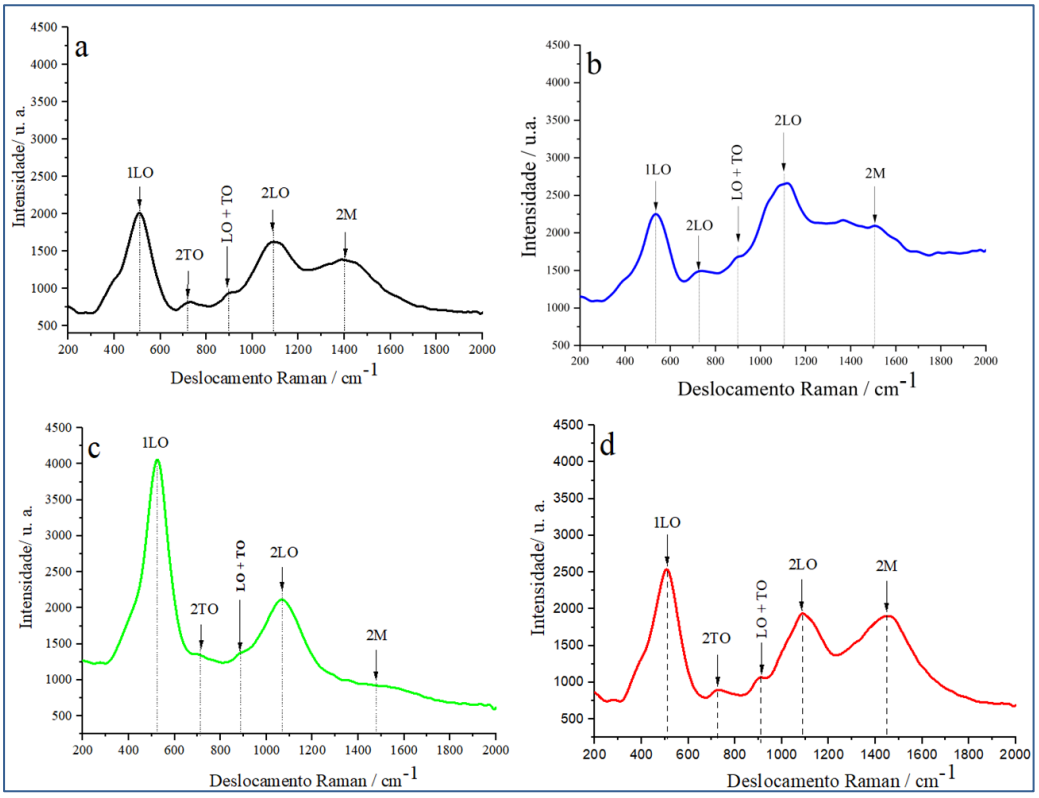
Outras bandas em torno 1100 e 980 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento assimétrico e simétrico da ligação simples S-O do sulfato, respectivamente (Wang *et al*., 2020) (Kamoun *et al*., 2012 e Hopkinson, Kristova e Rutt, 2020). Esse resultado é um indicativo da deposição dos íons sulfato na superfície do óxido e, consequentemente, formação do NiO-SO_4^2. Com o aumento da temperatura, foi observado uma atenuação das bandas nas regiões de 1142 e 935 cm^{-1}, o que sugere o declínio na quantidade de grupos sulfato quelados na superfície do material. Acredita-se que tenha sido devido a uma diminuição na área superficial do material, promovendo uma redução no processo de adsorção.

4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica espectroscopia Raman na faixa de 200-2000 cm^{-1} tem a finalidade de identificar os modos vibracionais ativos referentes às ligações da estrutura dos

catalisadores NiO e NiO-SO_4^{2-}. Na Figura 11 encontram-se os resultados dessa técnica espectroscópica.

Figura 11. Espectros Raman: a) NiO a 600 °C, b) NiO-SO42- a 600 °C c) NiO a 700 °C e d) NiO- SO42- a 700 °C.



Os perfis do espectro Raman das amostras de NiO simples calcinados à 600 e 700 ºC (Figura 11a e 11c) apresentaram bandas em torno de 380, 510, 730, 900, 1100 e 1400 cm^{-1}. O modo em 510 cm^{-1} é atribuído a vibração planar O-O, e em 1090 cm^{-1} é responsável pelas vibrações de estiramento do Ni-O (Sayed, 2019 e Ahmed, Hashim e Rashid, 2019). A região 730 cm^{-1} corresponde ao modo óptico transversal de segunda ordem (2TO), em 900 cm^{-1} corresponde ao modo de interação óptico longitudinal e transversal ((LO + TO) de primeira ordem (Argolo *et al.*, 2019). Além disso, o modo centrado em 1400 cm^{-1} é atribuído à dispersão de dois magnons (2M) associada à interação de super-troca Ni^{2+} – O^{2-} – Ni^{2+} (Sayed, 2019). Com o aumento do tratamento térmico de 600 ºC (Figura 11a) para 700 ºC (Figura 11c), esse modo diminuiu de intensidade, como também foi detectado mudança no deslocamento para maiores deslocamentos Raman, em contrapartida os modos em 510 e 1090 cm^{-1} aumentaram de intensidade. Esse comportamento indica uma organização na fase cristalina do material a curto alcance.

Nos espectros das amostras de NiO-SO_4^{2-} calcinadas à 600 e 700ºC, Figura 11b e 11d, observa-se que as bandas apresentam-se em regiões semelhantes as bandas identificadas nas amostras NiO simples. No entanto, foram observadas que as bandas se tornaram mais intensas, com exceção da banda na região em torno de 510 cm^{-1}. Também foi observado que na amostra calcinada a 700 ºC houve um deslocamento para maiores

deslocamento Raman. Essas mudanças são indicativos da interação do grupo sulfato (SO_4^{2-}) na superfície do NiO, pois modificações na estrutura com desordem a curto alcance, altera a energia de excitação do material. De acordo com relatos de Si *et al.* (2013), o aumento na intensidade das bandas na região em torno de 994 e 1360 cm^{-1} são atribuídas as espécies S-O e S=O na superfície. E a banda em torno de 1168 cm^{-1} é atribuída à interação forte das espécies sulfato com os íons metálico. Esse resultado corrobora com os resultados da espectroscopia na região do infravermelho e DRX, em que apresentam indicativos que o SO_4^{2-} interagiu com a superfície do íon metálico.

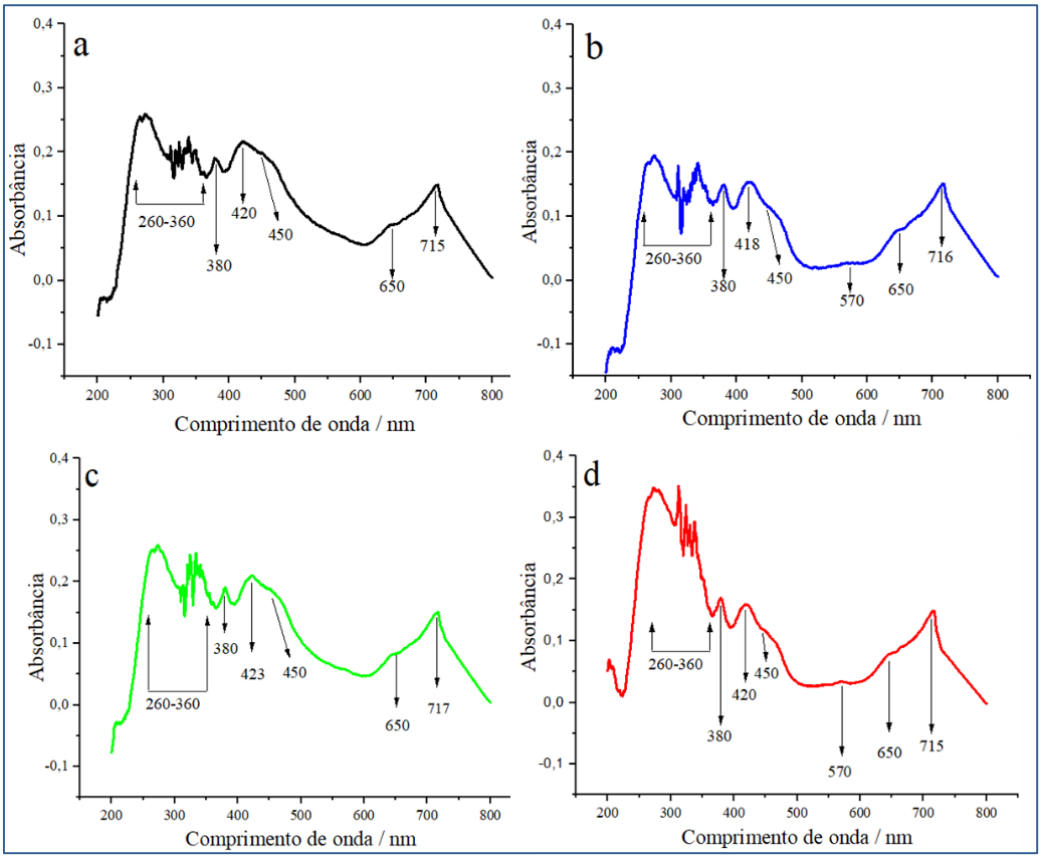
Wang *et al.* (2020) relataram que, geralmente, as bandas na região de baixa frequência, abaixo de 600 cm^{-1}, são atribuídas as ligações M-O em coordenação octaédrica (MO_6), enquanto as bandas em maior frequência, maiores que 600 cm^{-1}, são atribuídas as ligações M-O em coordenação tetraédrica (MO_4). No trabalho para este capítulo, o metal apresenta-se em ambas as coordenações. Porém, nas amostras de NiO simples as bandas referentes ao metal em ambiente octaédrico são mais intensas, enquanto nas amostras de NiO-SO_4^{2-} as bandas referentes ao metal em ambiente tetraédrico se tornam mais intensas.

4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

Com a finalidade de verificar as transições eletrônicas do cátion (Ni^{2+}) foi realizado a análise de espectroscopia de absorção Uv-Vis. A espectroscopia na região do Uv-Vis tem se mostrado boa aliada para o estudo, visando verificar as transições do Ni^{2+} e Ni^{3+} tetraédrico e octaédrico.

Os espectros de absorbância na região do ultravioleta visível das amostras de NiO, calcinadas à 600 e 700 °C, simples e sulfatadas, são apresentados na Figura 12. Foram observadas bandas características das transições d-d do Ni^{2+} em campo octaédrico, em concordância com os dados apresentados no IV e Raman. As bandas entre 260 e 360 nm, presente em todos os espectros Uv-Vis são referentes à transição de transferência de cargas ligante-metal dos orbitais O (2p) para orbitais de Ni (3d) ($O_{2p} \rightarrow Ni_{3d}$), essa transição ocorre fora da região do visível (Sabouri *et al.*, 2020).

Figura 12. Espectros de absorção na região do Uv-Vis: a) NiO a 600 °C, b) NiO-SO42- a 600 °C c) NiO a 700 °C e d) NiO- SO42- a 700 °C.



Nos espectros de Uv-vis referente ao NiO simples calcinado à 600 e 700 °C, Figura 12a e 12c, foram observadas bandas característica do níquel em aproximadamente 380, 420, 450, 650 e 715 nm. As bandas em aproximadamente 380, 420 e 715 nm correspondente ao Ni^{2+} octaédrico, sendo responsável pela transição $^3A_{2g}$ (F) → $^1T_{1g}$ (P), $^3A_{2g}$ (F) → ^1E_g (D) permitida por spin, já a banda, menos intensa, em 650 nm é referente ao Ni^{2+} em coordenação tetraédrica. A banda na região em 450 nm corresponde a sobreposição de bandas Ni^{2+} octaédrica e Ni^{3+} tetraédrica (Lima *et al.*, 2020) (Vasileva *et al.*, 2012). Com o aumento do tratamento térmico de 600 °C para 700 °C observa-se pequenos deslocamentos nas bandas para maiores comprimentos de onda, evidenciando um favorecimento na diminuição da desordem dos tetraédricos e dos octaédricos a curto alcance.

Os perfis dos espectros na região do ultravioleta-visível do NiO-SO_4^{2-} à 600 e 700 ºC, Figura 12b e 12d, apresentaram as mesmas bandas referente à transição de transferência de carga ligante-metal, bem como, as bandas de transições d-d do Ni^{2+} em ambiente octaédrico e/ou tetraédrico. Porém, foi observado que as bandas referentes às transições d-d do Ni^{2+} em coordenação octaédrica diminuem de intensidade, enquanto as bandas referentes às transições d-d do Ni^{2+} em coordenação tetraédrica aumentaram. Assim como, foi observado o surgimento de uma banda em 570 nm, referente ao cátion Ni^{2+} tetraédrico (Feng *et al.*, 2011).

Com o processo de sulfatação do NiO ocorreu um aumento nas bandas referentes ao Ni em ambiente tetraédrico, como também o surgimento de uma banda referente ao Ni tetraédrico. Acredita-se que isso ocorreu devido à forma bidentada como os íons sulfatos se coordenam ao cátion Ni^{2+}. Esse resultado está de acordo com a análise de Raman, em que foi observado esse mesmo comportamento. Devido a elevada absorção dos materiais não foi possível obter o *Band Gap*, provavelmente, ocasionada pelas transições eletrônicas.

4.5. TESTES CATALÍTICOS

Segundo Teixeira, Colaço e Caldeira (2013) quanto maior a viscosidade, maior o tamanho médio das gotas do *spray* combustível na câmara de combustão, isso influencia diretamente na otimização. Em decorrência, maiores gotas resultam em misturas piores e de queima mais lenta, prejudicando a ignição e a eficiência da combustão. Portanto, a alta viscosidade aumenta o atraso na ignição em motores ciclo diesel.

A especificação da viscosidade cinemática a 40 °C para o biodiesel no Brasil, segundo a Resolução Nº 45 da ANP publicado no DOU dia 26 de agosto de 2014, não pode ultrapassar 6 mm^2/s (ANP, 2014). A viscosidade do óleo de soja, do presente estudo, apresenta uma viscosidade cinemática de 32,67 mm^2/s.

As reações de transesterificação foram realizadas utilizando o mecanismo catalítico heterogêneo básico. Na Tabela 4 encontram-se os resultados da reação de transesterificação, considerada assim pelo baixo índice de ácidos graxos, do óleo de soja comercial, utilizando os catalisadores à base de NiO simples e sulfatados calcinados à 600 e 700 ºC.

Tabela 4. Dados da viscosidade dos produtos dos testes catalíticos a partir do óleo de soja comercial. Condição da transesterificação: porcentagem do catalisador 3% em massa, razão molar etanol:óleo igual a 6:1, tempo reacional 4 h e temperatura de 200 °C.

Amostra	Viscosidade (mm^2/s)	Redução da viscosidade (%)
Óleo de Soja	32,67	-
NiO/600ºC	27,66	15,35
NiO-SO_4^{2-}/600ºC	15,55	52,40
NiO/700ºC	27,96	14,42
NiO-SO_4^{2-}/700ºC	24,59	24,72

A partir da avaliação do produto da reação de transesterificação etílica catalisada por NiO, simples, à 600 e 700 ºC observa-se uma pequena diminuição na viscosidade cinemática (de 32,67 mm^2/s para 27,66 e 27,96 mm^2/s, respectivamente). Sendo obtido uma redução de 15,35 e 14,42 %, respectivamente, em relação ao óleo comercial de soja. Com o aumento da temperatura de calcinação, foi observado uma pequena alteração da atividade catalítica, na amostra catalisada por NiO à 700 ºC a redução da viscosidade foi menor, acredita-se que tenha sido devido ao aumento no tamanho do cristalito, ocasionado pela sinterização das partículas no NiO. Acredita-se que o processo de sinterização promoveu uma diminuição na área superficial, ou seja, diminuição nos sítios expostos.

De acordo com, Teo, Rashid e Taufiq-Yap (2014) em seus estudos sobre catalisadores a base de CaO, Nd_2O_3 e NiO, verificaram que o NiO não tem atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de pinhão manso para obtenção de ésteres de ácidos graxos, biodiesel. Os autores sintetizaram o NiO pelo método de coprecipitação e calcinaram em um forno tipo mufla na temperatura de 500 ºC, no tempo de queima de 4 h e aplicaram nas seguintes condições: razão molar metanol:óleo de 15:1 tempo de 6 h, temperatura de 65 ºC e 5% em m/m de NiO. Gondim *et al.* (2017) afirmaram que para obter bons resultados de conversão na reação de transesterificação é interessante que o catalisador possua sítios básicos. Em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa, o trabalho de Nascimento (2018), avaliou o caráter básico do NiO em solução de HCl por 4 h, sob intervalo de tempo de 6 em 6 minutos com auxílio de pHmetro digital. Nesse estudo a autora observou que a solução contendo NiO apresentava um caráter ácido, sugerindo que o NiO possui poucos sítios básicos para participar da reação. Esse trabalho sugere que a baixa atividade catalítica foi devido à pequena quantidade de sítios básicos.

A fim de verificar a efetividade do NiO-SO_4^{2-} na reação de transesterificação, uma vez que, não foram encontrados relatos na literatura desse tipo de óxido sulfatado, procedeu-se com a avaliação dessas amostras nas mesmas condições do NiO simples. Frente aos produtos das reações catalisadas por NiO-SO_4^{2-} à 600 e 700 ºC, Tabela 4, percebeu-se que a atividade catalítica da amostra com melhor eficiência no processo de sulfatação apresentou uma redução, significativamente, melhor que as amostras NiO simples.

A amostra NiO-SO_4^{2-} à 600 ºC apresentou o melhor resultado no presente estudo, sendo observado um aumento significativo na redução da viscosidade (15,55 mm^2/s) e uma porcentagem de redução catalítica de 52,40%, acredita-se que esse resultado foi devido a obtenção de um material com uma maior interação dos íons sulfatos com o óxido de níquel. Já a amostra catalisada por NiO-SO_4^{2-} 700 ºC apresentou uma viscosidade e uma redução de viscosidade baixa (24,59 mm^2/s e 24,72%, respectivamente), bem próximas das amostras catalisadas por NiO simples. O produto da reação catalisada pelo NiO-SO_4^{2-} a 600 ºC proporcionou uma redução na viscosidade na ordem de 3 vezes maior que a amostra catalisada por NiO a 600ºC, 52,40% e 15,35%, respectivamente. Acredita-se que esse comportamento foi devido a interação das espécies sulfato com a superfície do metal, ou seja, uma boa efetividade no processo de sulfatação, gerando um maior número de sítios ativos. Acredita-se também que a fase secundária formada $NiSO_4.6H_2O$ possa ter interferido na redução da viscosidade do triacilglicerídeo em ésteres etílicos.

Segundo Rezende, Rocha e Pasa (2019), quando se tem um catalisador com sítios ácidos, o interessante é que se utilize óleo com alto teor de ácidos graxos livres ou matérias-primas de triglicerídeos de baixa qualidade, ou seja, o interessante é que se utilize neste caso óleos vegetais não refinados, resíduos industriais e domésticos, e óleos de fritura ricos em triglicerídeos. No trabalho de Silva, Farias e Costa (2019) os autores avaliaram o catalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ na reação simultânea transesterificação/esterificação devido a quantidade de ácidos graxos presentes no óleo. Com base nisto, foram adotadas as mesmas condições estudadas com o óleo de soja comercial na reação de transesterificação/esterificação de óleo residual de frituras. Os resultados da redução da viscosidade estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados da viscosidade do produto catalítico utilizando óleo residual de fritura. Condição da transesterificação/esterificação: porcentagem do catalisador 3% em massa, razão molar etanol:óleo igual a 6:1, tempo reacional 4 h e temperatura de 200 ºC.

	Viscosidade (mm^2/s)	Redução da viscosidade (%)
Óleo residual	33,60	-
NiO/600ºC	26,74	20,42
NiO-SO_4^{2-}/600ºC	25,88	22,98
NiO/700ºC	27,43	18,36
NiO-SO_4^{2-}/700ºC	25,58	23,86

Ao realizar as reações de transesterificação/esterificação catalisadas pelo NiO e NiO-SO_4^{2-} calcinados à 600 e 700 ºC, foi observado que todos os catalisadores promoveram uma baixa redução na viscosidade, quando comparado com o óleo residual de frituras, 20,42 e 18,36, 22,98 e 23,86 %, respectivamente. Foi uma pequena redução em éster etílico, uma redução menor que 25%. Os processos catalisados por NiO-SO_4^{2-} à 600 e 700 ºC apresentaram uma pequena diferença para o sistema catalisado por NiO a 600 e 700 ºC.

A amostra de NiO à 700 ºC promoveu uma redução da viscosidade de 18,36%, ou seja, foi menor do que o sistema empregado o NiO a 600 ºC. Isso pode estar relacionado à organização da estrutura cristalina do NiO, uma vez que, com o aumento do tratamento térmico observa-se a sinterização do material, como indicado pelos cálculos de tamanho de cristalito, a partir dos difratogramas de raios X. Ao analisar o produto da reação catalisada pelo NiO-SO_4^{2-} a 700 ºC observa-se que foi o melhor resultado para o óleo residual de frituras, com redução da viscosidade de 23,86%. Acredita-se que essa baixa redução foi devido ao mecanismo de reação utilizado, a partir da preparação do alcoóxido (mecanismo básico), ou seja, a adsorção do álcool na superfície do catalisador. Além disso, com base nas características cristalinas (Figura 7**)** o efeito do processo de sulfatação pode também estar influenciando nas características granulométricas e, portanto, na área superficial, tornando os sítios ativos disponíveis para participar da reação.

Ao comparar os mesmos catalisadores aplicados no óleo comercial de soja e no óleo residual, verifica-se que a redução da viscosidade do óleo residual de frituras foi um pouco melhorada para os catalisadores simples, uma diferença de aproximadamente 5% a mais. Acredita-se que devido ao óleo residual apresentar quantidade de ácidos graxos livres maior. Com exceção da amostra NiO-SO_4^{2-} calcinada à 600 ºC que apresentou melhor resultado para o óleo de soja. Uma justificativa para a baixa eficiência pode ter sido devido à porcentagem do catalisador, a razão álcool/óleo, e ao mecanismo de reação utilizada, a catálise heterogênea básica.

5. CONCLUSÕES

O óxido de níquel foi obtido com êxito. O método de síntese proporcionou um sólido cristalino, com fase bem definida sem a presença de fases secundárias. Com exceção das amostras sulfatadas, que apresentaram a fase secundaria $NiSO_4$.

Com o auxílio da técnica de espectroscopia de infravermelho foi possível comprovar a formação da estrutura desejada do NiO. Assim como, nas amostras

sulfatadas a presença das bandas referentes ao grupo SO_4^{-2}, comprovando a eficiência da sulfatação.

Os perfis dos espectros Raman evidenciaram os modos, longitudinal de primeira e segunda ordem e transversal de segunda ordem e a interação de ambos, referentes ao NiO e a influência sobre esses modos causados pelo grupo sulfato.

Na espectroscopia de ultravioleta visível os catalisadores apresentaram bandas referentes à transferência de carga ligante-metal, bem como as bandas de transições d-d do Ni^{2+} em coordenação octaédrico e tetraédrico. O processo de sulfatação do NiO promoveu um aumento na quantidade de Ni^{2+} em coordenação tetraédricas, acredita-se que foi devido os íons sulfatos coordenado ao cátion Ni^{2+} na forma bidentada. Esse resultado foi confirmado pela espectroscopia Raman, em que também foi evidenciada após a sulfatação a preferência do Ni^{2+} pelo ambiente tetraédrico. Assim como, a confirmação da eficiência da deposição de espécies sulfato na superfície do metal, evidenciado pelo aumento na intensidade das bandas característicos do grupo sulfato.

Os catalisadores testados apresentaram uma atividade catalítica não promissora para a produção de biodiesel. A amostra catalisada por NiO-SO_4^{2-} calcinada à 600 ºC foi o que apresentou a melhor eficiência na reação de transesterificação etílica do óleo de soja comercial, com uma redução na viscosidade de 52,40 %, indicativo que houve conversões dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos, porém, ainda existem triacilglicerídeo, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos.

REFERÊNCIAS

[1] ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.008.

[2] ABIOVE; APROBIO; UBRABIO. **Biodiesel: oportunidades e desafios no longo prazo**. Brasília, 2016. Disponível em 07102016-131231-07_10_2016_n-_cenario_para_o_biodiesel_em_2030(2).pdf. Acesso em: 12/03/2020.

[3] ABREU, W. C.; MOURA, C. V. R.; JEAN C. S. COSTAC, J. C. S.; MOURA, E. M. Strontium and Nickel Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Macaw Oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society** Vol. 28, n. 2, p. 319-327, 2017.

[4] ACCARDO, G.; DELL'AGLI, G.; MASCOLO M. C.; SPIRIDIGLIOZZI, L.; YOON, S. P. Controlled Coprecipitation of Amorphous Cerium-Based Carbonates with Suitable Morphology as Precursors of Ceramic Electrolytes for IT-SOFCs. **Materials**, vol. 12, n. 702, 2019.

[5] AHMED, A. A.; HASHIM, M. R.; RASHID, M. erossole the structural, electrical and optical properties of spin coated NiO films by varying precursor molarity. **Thin Solid Films**, vol. 690, n. 137554, 2019.

[6] AKINFALABI, S. I.; RASHID, U.; SHEAN, T. Y. C.; NEHDI, I. A.; HASSEN MOHAMED SBIHI, H. M.; GEWIK, M. M. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate for Biodiesel Production Catalyzed by Synthesized Kenaf Seed Cake-Based Sulfonated Catalyst. **Catalysts**, vol. 9, p. 482, 2019.

[7] AL MUBARAK, F.; REZAEE, R.; WOOD, D.A. Economic, Societal, and Environmental Impacts of Available Energy Sources: A Review. **GeoEnergy Science and Engineering**, vol, 5, p. 1232–1265, 2024.

[8] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil. **Biodiesel**. Disponível em http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/simp-biodisel. Acesso em 06/07/2020a.

[9] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil. **Biodiesel**. Disponível em http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel. Acesso em 02/10/2018.

[10] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil. R**esolução ANP Nº 30, De 23.06.2016 – DOU. 24.06.2016**. Disponível em www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898. Acesso em 12/03/2020.

[11] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil. **Resolução n° 45**, Brasília, DF, 2014. Disponível em http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel: Acesso em 12/03/2020.

[12] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil: **Superintendência de defesa da concorrência, estudos e regulação econômica**. Disponível em: http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos. Acesso em: 12/03/2020b.

[13] AMIRZHANOVA, A.; KARAKAYA, I.; UZUNDAL, C. B.; KARAOLU, G.; KARADAS, F.; ULGUT, B.; DAG, Ö. Synthesis and water oxidation electrocatalytic and electrochromic behaviours of mesoporous nickel oxide thin film electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 38, 2019, DOI: 10.1039/C9TA07693J.

[14] ARGOLO, M. I. S.; SILVA, L. S.; SIQUEIRA JR, J. M.; MIRANDA, F. S.; MEDEIROS, M. E.; FRANCISCO M.S. GARRIDO, F. M. S. Structural and optical properties of Ni/NiO composites synthesized by ecofriendly self-propagation synthesis (SHS): Effects of NH4OH addition. **Ceramics International**, vol. 45, p. 21640-21646, 2019.

[15] BASHIR, A. K. H. RAZANAMAHANDRY, L. C.; NWANYA, A. C.; KAVIYARASU, K.; SABAN, W.; MOHAMED, H. E. A.; NTWAMPE, S. K. O.; EZEMA, F.I.; MAAZA, M. Biosynthesis of NiO nanoparticles for photodegradation of free cyanide solutions under ultraviolet light. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 134, p. 133-140, 2019.

[16] BALASUBRAMANIAN, N.; STEWARD, K. F. Biodiesel: History of Plant Based Oil Usage and Modern Innovations. Substantia. **An International Journal of the History of Chemistry**. vol. 3, n. 2, p. 57-71, 2019.

[17] BASKAR, G.; SELVAKUMARI, I. A. E.; AISWARYA, R. Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst, **Bioresource Technology**, 2017. Doi: https://doi.org/ 10.1016/j.biortech.2017.12.010

[18] BENEDICTTO, G. P.; LEGNOVERDE, M. S.; TARA J. C.; SOTELO, R. M.; ELENA I. BASALDELLA, E. I. Synthesis of K+/MgO heterogeneous catalysts derived from MgCO3 for biodiesel production. **Materials Letters**, vol. 246, p. 199-202, 2019.

[19] BERNADO-GUSMÃO, K. B.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Revista Química Nova**, vol. 40, n. 6, p. 650-655, 2017.

[20] CNPE, Conselho Nacional de Política Energética, **Resolução Nº 16**, De 29.10.2018, DOU. 8.11.2018. Disponível em http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/49229059/do1-2018-11-08-despachos-do-presidente-da-republica-49228860. Acesso em 16/05/2020.

[21] CALDAS, F. R. R.; GUIMARÃES, J. O.; MEDEIROS, M. E.; GARRIDO, F. M. S. Efeito de óxidos de níquel na sinterização de nanopartículas de óxido de cério dopado com samário (SDC) para aplicação em pilhas a combustível. **Revista Matéria**, vol. 20, n. 2, p. 491-500, 2015.

[22] CASTRO, A. H. S.; ARAÚJO, R. S.; SILVA; G. M. M. Qualidade do ar-parâmetros de controle e efeitos na saúde humana – uma breve revisão. **Holos**, vol. 5, n. 29, p. 107-121, 2013.

[23] ČEBULAR, K.; BOŽIĆ, B. D.; STAVBER, S. 1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin as a Precatalyst for Activation of Carbonyl Functionality. **Molecules**, vol. 24, 2019.

[24] CHAUHAN, J.; TIWARI, A. K. Synthesis and characterization of Cadmium doped Nickel Oxide nanoparticles. **Report and Opinion** vol. 10, n. 3, 2018.

[25] CHEN, Y.; SAKATA, O.; YAMAUCHI, R.; YANG, A.; KUMARA, L. S. R.; SONG, C.; PALINA, N.; TAGUCHI, M.; INA, T.; KATSUYA, Y.; DAIMON, H.; MATSUDA, A.; YOSHIMOTO M. Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films. **Physical Review B**, vol. 95, n. 245301, 2017.

[26] CHUA, T.H. Modelling the effect of temperature change on the extrinsic incubation period and reproductive number of Plasmodium falciparum in Malaysia. **Tropical Biomedicine**, vol. 1, n. 29, p. 121–128, 2012.

[27] CORDEIRO, C. S.; FABIANO, R. S.; WYPYTH, F.; RAMOS, L. S. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Revista Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

[28] CINTRA J. S. A.; PORTELA, M. N.; SILVANY, T. C. C.; PEDROZA, G. A. G.; SANTOS, L. C. L.; LOBATO, A. K. C. L. Influência do tempo de reação na produção de biodiesel via catálise heterogênea. **Holo**s, vol. 33, n. 1, 2017.

[29] DA CONCEIÇÃO, L. R. V.; CARNEIRO, L. M.; RIVALDI, J. D.; CASTRO, H. F. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, vol. 89, p. 416-424, 2016.

[30] DANKS, A. E.; HALLB S. R.; SCHNEPP Z. The evolutionof 'sol–gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, vol. 3, p. 91-112, 2016.

[31] EL-DAFRAWY, S. M.; FARAG, M.; HAKAM, S. A. E.; HASSAN, S. M. Structural and Catalytic Properties of Sulphated Zirconia doped by Zn Oxide. Egyptian. **Journal of chemistry**. Vol. 60, n. 2, p. 329- 345, 2017.

[32] EL-KEMARY, M.; NAGY, N.; EL-MEHASSEB, I. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. **Materials science in semiconductor processing**, vol. 16, p. 1747-1752, 2013.

[33] ESPOSITO, S. "Traditional" Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. **Materials**, vol. 12, n.668, 2019.

[34] FAN, J.; NING, P.; SONG, Z.; LIU, X.; WANG, L.; WANG, J.; WANG, H.; LONG, K.; ZHANG, Q. Mechanistic aspects of NH3-SCR reaction over CeO2/TiO2-ZrO2-SO42- catalyst: In situ DRIFTS investigation. **Chemical Engineering Journal**. 2017. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.011.

[35] FARABI. M. S. A.; IBRAHIM, A.; RASHID, L.; TAUFIQ-YAP, U.; HIM, Y. Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo. **Energy Conversion and Management**, vol. 181, p. 562-570, 2019.

[36] FARIA, I. C. **Eletrocromismo em filmes finos de óxido de níquel**. 1997. 104f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

[37] FENG, L.; ZHANG, Y.; WEN, L.; CHEN, L.; SHEN, Z.; GUAN, Y. Colorimetric filtrations of metal chelate precipitations for the quantitative determination of nickel(II) and lead(II). **Analyst**, vol. 136, p. 4197-4203, 2011.

[38] FIGUEREDO, G. P.; CARVALHO. A. F. M.; MEDEIROS, R. L. B. A.; SILVA, F. M.; MACÊDO, H. P.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A. Synthesis of $MgAl_2O_4$ by Gelatin Method: Effect of Temperature and Time of Calcination in Crystalline Structure. **Materials Research**, vol. 20, p. 254-259, 2017.

[39] GONÇALVES, P.; BARBOSA, A. F.; OLIVEIRA, J. A.; BERTHOLDO, R.; GIRALDI, T. R. Evaluation of the Mn(II) adsorption potential of SiO2 obtained by different wet chemical methods. **Applied Ceramic Technology**, 4ª ed., vol. 16, p. 1501-1509, 2019.

[40] GONDIM, A. D.; SANTOS, M. F. V.; OLIVEIRA, T. P.; PEIXOTO, C. G. D.; BATISTA, A. C. M.; FERNANDES JR, V. J. Produção de Biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al_2O_3). **Holos**, Vol. 01, Ano 33, p. 1807-1600, 2017.

[41] GRACIEN, E. B.; JÉRÉMIE, M. L.; JOSEPH, L. K.; OMER, M. M.; NICOLE, N. K.; FABRICE, N. M.; DENIS, M. B.; TRESOR, N.; PERBON, M.; GÉRARD, M. N. Nickel Oxide Nanocrystalline Fabricated Under Gamma Irradiation and Its Photocatalytic Investigation for Textile Azo Dye Degradation. **Advances in Materials**, vol. 8, n. 3, p. 112-119, 2019.

[42] HARA, M.; NAKAJIMA, K.; KAMATA, K. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. **Science and Technology of Advanced Materials**, vol. 16, n. 3, 2015.

[43] HARRAZ, F.A.; MOHAMED, R, M.; SHAWKY, A.; IBRAHIM, I. A. Composition and phase control of Ni/NiO nanoparticles for photocatalytic degradation of EDTA. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 508, p. 133-140, 2010.

[44] HATROOSHI A. S; EZE, V.C; HARVEY, A. P. Production of biodiesel from waste shark liver oil for biofuel applications. **Renewable Energy** vol. 145, p. 99-105, 2020.

[45] HOPKINSON, L.; KRISTOVA, P.; RUTT, K. J. The spectroscopic search for water in barite group sulfates. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 227, n. 117577, 2020.

[46] ISTADI, I.; ANGGORO, D. D.; BUCHORI, L.; RAHMAWATI, D. A.; INTANINGRUM, D. Active acid catalyst of sulphated zinc oxide for transesterification of soybean oil with erosso to biodiesel. **Procedia Environmental Sciences**, vol. 23, p. 385-393, 2015.

[47] JENSSEN, I. B.; UCAR, S.; BØCKMAN, O.; DOTTERUD, O. M.; ANDREASSEN, J. P. Impurity Uptake During Cooling Crystallization of Nickel Sulfate. **Rare Metal Technology**, p. 191-199, 2020.

[48] KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. Intorduction to Catalysis. **Interface Science and Technology**, vol. 27, p. 1-21, 2019.

[49] KAMOUN, N.; YOUNES, M. K.; GHORBEL, A.; MAMEDE, A. S.; RIVES, A. Comparative study of the texture and structure of aerogel and xerogel sulphated zirconia doped with nickel. **Journal of Porous Mater**, vol. 19, p. 375-381, 2012.

[50] KAMOUN, N.; YOUNES, M. K.; GHORBEL, A.; MAMEDE, A. S.; RIVES, A. Comparative study of aerogels nanostructured catalysts: Ni/ZrO_2–SO_{42}– and Ni/ZrO_2–Al_2O_3–SO_4^{2-}. **Ionics**, 2014. DOI 10.1007/s11581-014-1168-2.

[51] KAYANI, Z. N.; BUTT, M. Z.; RIAZ, S.; NASEEM, S. Synthesis of NiO nanoparticles by sol-gel technique. **Materials Science-Poland**, vol. 36, n. 4, p. 547-552, 2018.

[52] KHAN, N.; KALAIR, E.; ABAS, N.; KALAIR, A. R.; KALAIR, A.; Energy transition from molecules to atoms and photons. **Engineering Science and Technology.** Ed. 1, vol. 22, p. 185-214, 2019.

[53] KRISHNAKANTH, R.; JAYAKUMAR, G.; IRUDAYARAJ, A. A.; RAJ, A. D. Structural and Magnetic Properties of NiO and Fe-doped NiO Nanoparticles Synthesized by Chemical Co-precipitation Method. **R. Materials Today: Proceedings**, vol. 3 p. 1370-1377, 2016.

[54] KUMAR, R. S; PURAYIL, S. T. P. Optimization of ethyl ester production from arachis hypogaea oil. **Energy Reports**, vol. 5, p. 658-665, 2019.

[55] LI, H.; SONG, H.; CHEN, L.; XIA, C. Designed SO_{42}–/Fe_2O_3-SiO_2 solid acids for polyoxymethylenedimethyl ethers synthesis: The acid sites control and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 165, p. 466-476, 2015.

[56] LI, X.; QIAN, J.; XU, J.; SUN, Y.; LIU, L. Synthesis and electrical properties of antimony–doped tin oxide–coated TiO2 by polymeric precursor method. M**aterials Science in Semiconductor Processing**, vol. 98, p. 70-76, 2019.

[57] LIAO, Y.; HUANG, X.; LIAO, X.; SHI, B. Preparation of fibrous sulfated zirconia (SO_{42}–/ZrO_2) solid acid catalyst using collagen fiber as the template and its application in esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 347, p. 46-51, 2011.

[58] LIMA, N. A.; ALENCAR, L. D. S.; SIU-LI, M.; FEITOSA, C. A. C.; MESQUITA, A.; M'PEKO, J. C.; BERNARDI, M. I. B. $NiWO_4$ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. **Journal of Advanced Ceramics**, vol. 9, n. 1, p. 55-63, 2020.

[59] LUO, Y.; MEI, Z..; LIU, N.; WANG, H.; HAN, C.; HE, S. Synthesis of mesoporous sulfated zirconia nanoparticles with high surface area and their applies for biodiesel production as effective catalysts. **Catalysis Today**, 2017. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.047.

[60] MAO, W.; MA, H.; WANG, B. Mild ring-opening coupling of liquid-phase cyclohexane to diesel components using sulfated metal oxides. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 176, p. 361-366, 2010.

[61] MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; DINIZ, V. C. S.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese e caracterização do ferroespinélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$: avaliação de desempenho na esterificação metílica e etílica. **Cerâmica**, vol. 63, p. 223-232, 2017.

[62] MELO, D. M. A.; OLIVEIRA, V. G.; PEDROSA, M. G.; PIMENTEL, P. M.; GOMES, D. K. S.; FERNANDES, J. D. G. Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, vol. 52, p. 245-248, 2006.

[63] MIRANDA, C. D. M.; RAMIREZ, A. E. S.; JURADO, S. G.; VERA, C. R. Superficial effects and catalytic activity of ZrO_2–SO_4^{2-}as a function of the crystal structure. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 398, p. 325-335, 2015.

[64] MODESTO, L. C. M. G.; QUEIROZ, O. Q.; FARIA, E. C.; BORGES, D. G.; síntese de biodiesel a partir de óleo residual purificado com biomassa de banana. **Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo**, v. 3, n. 2, p. 136-148, 2018.

[65] MOHAMAD. M. NGADI, N.; WONG, S.; YAHYA, N. Y.; INUWA, I. M.; LANI, N. S. Synthesis and Characterization of CaO-TiO_2 for Transesterification of Vegetable Palm Oil. **Ije Transactions B: Application**, vol. 31, n. 8, p. 1326-1333, 2018.

[66] MOLINA, L. T.; VELASCO, E.; RETAMA, A.; ZAVALA, M. Experience from Integrated Air Quality Management in the Mexico City Metropolitan Area and Singapore. **Atmosphere**, vol. 10, n. 512, p. 1-60, 2019.

[67] MOUMEN, A.; FATTOUHI, M.; ABDERRAFI, K.; EL HAFIDI M.; OUASKIT, S. Nickel Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Propertie. **Journal of Cluster Science**. 2019. DOI: 10.1007/s10876-019-01517-8

[68] MUEANMAS, C.; NIKHOM, R.; E PETCHKAEW, A.; IEWKITTAYAKORN, J.; PRASERTSIT, K. Extraction and esterification of waste coffee grounds oil as non-edible feedstock for biodiesel production. **Renewable Energy**, vol. 129, p. 1414-1425, 2019.

[69] MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, vol. 25, p. 21-31, 2016.

[70] NAKAMOTO K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4a ed., **John Wiley & Sons**, New York, 1986.

[71] NASCIMENTO, I. M. **Catalisadores à base de NiO-ZnO obtidos pelo método dos precursores poliméricos para síntese de biodiesel**. 2018. 88f Dissertação (Mestrado em química), Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba.

[72] NIU, S.; IYLIN, N.; CHUNMEI, L.; KUIHUA, H.; HEWEI, Y.; YAN, Z. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion and Management**, vol. 163, p. 59-65, 2018.

[73] NWANYA, A.C.; NDIPINGWI, M. M.; IKPO, C. O.; OBODO, R. M.; NWANYA, S. C.; BOTHA, S.; EZEMA, F. I.; IWUOHA, E. I.; MAAZA, M. Zea mays lea silk extract mediated synthesis of nickel oxide nanoparticles as positive electrode material for asymmetric supercabattery. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 822, n. 153581, 2020.

[74] OECD. **Environmental Performance Reviews: Brazil 2015, OECD Publishing, Paris**, 2015 Disponível em: http://dx.doi.org/10.1787/9789264240094-na. Acesso em: 02/10/2017.

[75] OLIVEIRA, J. A.; NOGUEIRA, A. E.; GONÇALVES, M. C. P.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C.; POIRIER, G. Y.; GIRALDI, T. R. Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions. **Applied Surface Science**, vol. 433, p. 879-886, 2018.

[76] OLIVEIRA, M. E. R.; NOBRE, F. X.; SANTOS JÚNIOR, J. R.; MATOS, J. M. E.; The Influence of a Nickel Precursor on the Synthesis of Nanosized NiO Material Using the Hydrothermal Method: Characterization and Electrocatalytic Oxidation of Methanol. **Materials Science Forum**, vol. 881, p. 464-470, 2016.

[77] ONU – **ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Adoção do Acordo de Paris.** 2015. Disponível em: https://nacoesunidas.org/wp-content/uploads/2016/04/Acordo-de-Paris.pdf. Acesso em: 02/10 2017.

[78] OSATIASHTIANI, A.; DURNDELL, L.J.; MANAYIL, J. C.; LEE, A. F.; WILSON, K. Influence of alkyl chain length on sulfated zirconia catalysed batch and continuous esterification of carboxylic acids by light alcohols. **Green Chemistry**, vol. 18, 5529, 2016.

[79] OWUSU, P. A.; ASUMADU-SARKODIE, S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. **Cogent Engineering**, vol. 3, n. 1, 2016.

[80] PANTOJA, S. S.; MESCOUTO, V. A.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; NASCIMENTO, L. A. S. High-Quality Biodiesel Production from Buriti (Mauritia flexuosa) Oil Soapstock. **Molecules**, vol. 24, p. 94; 2019.

[81] PECHINI, M. P. **United States Patent Office,** Nº 3.330.697. Julho, 1967.

[82] PEREIRA, C. E. **Incorporação da zircônia sulfatada a peneira molecular MCM-41 para ser utilizada na reação de transesterificação**. 2017. 154f. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Química), Centro de ciências e tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

[83] PEREIRA, C. O.; PORTILHO, M. F; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z. $SnSO_4$ as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. **Scielo**, vol. 25, n.12. ISSN 0103-5053, 2014.

[84] PERERA, F. Pollution from Fossil-Fuel Combustion is the Leading Environmental Threat to Global Pediatric Health and Equity: Solutions Exist. **International Journal Environmetal Research and Public Health**, vol. 15, n. 16, 2017.

[85] POZZO, D. M. D.; SANTOS, J. A. A.; JÚNIOR, E. S.; SANTOS, R. S.; FEIDEN, A.; SOUZA, S. N. M.; BURGARDT, I. Free fatty acids esterification catalyzed by acid Faujasite type zeolite. **Royal Society of Chemistry advances**, vol. 9, p. 4900-4907, 2019.

[86] REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Química Nova**, vol. 38, n. 10, p. 1307-1312, 2015.

[87] REZENDE, D. B.; ROCHA, M. P. O.; PASA, V. M. D. Re-esterification of Macauba acid oil using glycerol for acidity reduction and biodiesel production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 36, n. 03, p. 1195-1204, 2019.

[88] ROCHA, P. D; OLIVEIRA, L. S; FRANCA. A. S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. **Renewable Energy**, vol. 143 p. 1710-1716, 2019.

[89] RODRIGUES, A.; BORDADO, J. C.; SANTOS, R. G. Upgrading the Glycerol from Biodiesel Production as a Source of Energy Carriers and Chemicals— A Technological Review for Three Chemical Pathways. **Energies**, vol. 10, 2017.

[90] SABOURI, Z.; AKBARI, A.; HOSSEINI, H. A.; KHATAMI, M.; DARROUDI, M. Egg white-mediated green synthesis of NiO nanoparticles and study of their cytotoxicity and photocatalytic activity. **Polyhedron**, vol. 178, n. 114351, 2020.

[91] SALVADOR. P. M. MARTINS, C. X.; ROMANHOLO FERREIRA, L. F.; AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H.; BORTOLETO, G. G. Estudo de Diferentes Catalisadores para Produção de Biodiesel: Viabilidade dos Catalisadores Heterogêneos. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, ano 6, n. 2, p. 31-46, 2016.

[92] SATRAIDI, H. WIDAYAT.; HADIYANTO.; PRASETYANINGRUM, A.; JUFRIYAH.; NINGRUM, A. S.; DEWI, R. O. N. Development of heterogeneous catalyst from chicken bone and catalytic testing for biodiesel with simultaneous processing. **Materials Science and Engineering**, vol. 509, n. 012125, 2019.

[93] SAYED, A. M. E. Opto-structural and surface properties of silkworm-like nickel oxide thin films. **Materials Research Express**, vol. 6, n. 116423, 2019.

[94] SEO, H. O. Recent scientific progress on developing supported Ni catalysts for dry (CO_2) reforming of methane. **Journal of Catalysis**, vol. 8, p. 1-18, 2018.

[95] SHEENA, P. A.; PRIYANKA, K. P.; SABU N. A.; SABU, B.; VARGHESE, T. Effect of Calcination Temperature on the Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Nanoparticles. **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, vol. 5, n. 3, p. 44-449, 2014.

[96] SI, Z.; WENG, D.; WU, X.; MA, Z.; MA, J.; RAN, R. Lattice oxygen mobility and acidity improvements of NiO–CeO_2–ZrO_2 catalyst by sulfation for NOx reduction by ammonia. **Catalysis Today**, vol. 201, p. 122-130, 2013.

[97] SILVA, A. F.; VIEIRA, C. A. Aspectos da poluição atmosférica: uma reflexão sobre a qualidade do ar nas cidades brasileiras. **Ciência e Sustentabilidade**, vol. 3, n. 1, p. 166-189, 2017.

[98] SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. **Cerâmica**, vol. 65, p. 13-27, 2019.

[99] SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. **Cerâmica**, vol. 63, p. 402-412, 2017.

[100] SON, J.; KIM, B.; PARK, J.; YANG, J.; LEE, J. W. Wet in situ transesterification of spent coffee grounds with supercritical methanol for the production of biodiesel. **Bioresource Technology**, vol. 259, p. 465-468, 2018.

[101] SORGATTO, V. G.; CARVALHO, J. C.; SYDNEY, E. B.; MEDEIROS, A. B. P.; VANDENBERGHE, L. P. S.; SOCCOL, C. R. Microscale direct transesterification of microbial biomass with ethanol for screening of microorganisms by its fatty acid contente. B**razilian Archives of Biology and Technology**, vol. 62, 2019.

[102] SUTAR, R. S., BARKUL, R. P., PATIL, M. K. Reduction of p-nitrofenol to p-aminophenol by using NiO catalysts: a comparative study. **Europian Chemical Bulletin**, vol. 8, n. 2, 2019.

[103] TEO, S. H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y.H. Biodiesel production from crude Jatropha Curcas oil using calcium based mixed oxide catalysts. **Fuel**, vol. 136, p. 244-252, 2014.

[104] TEIXEIRA, C. V.; COLAÇO, M. J.; CALDEIRA, A. B. Viscosidade e desempenho de misturas diesel / biodiesel em um motor monocilíndrico. **CIT**, 2013.

[105] THAMBIDURAI, S.; GOWTHAMAN, P.; VENKATACHALAM, M.; SURESH, S. Enhanced bactericidal performance of nickel oxide-zinc oxide nanocomposites synthesized by facile chemical co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 830 n. 154642, 2020.

[106] THANGARAJ, B.; SOLOMON, P. R.; MUNIYANDI, B.; RANGANATHAN, S.; LIN, L. Catalysis in biodiesel production—a review. **Clean Energy**, vol. 3, n. 1, p. 2-23, 2019.

[107] TIAN, F.; LIU, S.; TIAN, H.; DONG, R.; ZHANG, Y.; WEI, D.; YE, L.; WHITMORE, L. Growth and Photocatalytic Properties of NiO Nanostructures Prepared in Acidic and Alkaline Solution with Same Reagents. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 123, p. 504-510, 2018.

[108] USHARANI, N. J.; BHATTACHARYA, S. S. Effect of defect states in the optical and magnetic properties of nanocrystalline NiO synthesised in a single step by an aerosol process. **Ceramics International**, vol. 46, p. 5671-5680, 2020.

[109] VALLENCE, C. Elementary reactions. In: VALLENCE, C. Na Introduction to Chemical Kinetics, **IOP Concise Physics**. cap. 1, p. 1-9, 2017.

[110] VASIĆ, K.; PODREPŠEK. G. H.; KNEZ, Ž.; LEITGEB, M. Biodiesel Production Using Solid Acid Catalysts Based on Metal Oxides. **Catalysts**, vol. 10, n. 237, 2020.

[111] VASILEVA, N. V.; GERUS, P. A.; SOHOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G. Optical absorption of Ni^{2+} and Ni^{3+} ions in gadolinium gallium garnet epitaxial films. J**ournal of Physics D Applied Physics**, vol. 45, n. 8, 2012.

[112] VÉDRINE, J. C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. **Journal of Catalysis**, vol. 7, p. 1-25, 2017.

[113] VIEIRA, J. S. C.; SOUSA, T. L.; ROSAS, L. S.; LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Esterificação e Transesterificação Homogênea de Óleos Vegetais Contendo Alto Teor de Ácidos Graxos Livres. **Revista Química Nova**, vol. 41, n. 1, 10-16, 2018.

[114] WANG, J.; WANG, A.; HU, D.; WU, X.; LIU, Y.; CHEN, T. Synthesis, characterization and properties of Ni^{2-} doped $ZnAl_2O_4$-based spinel-type solid acid catalysts: SO_{42}-/$Zn_{1-x}NixAl_2O_4$. **Materials Chemistry and Physics**, vol, 239, n. 122319, 2020.

[115] WANG, Y.; ZHAO, D.; CHEN, G.; LIU, S.; JI, N.; DING, H.; FU, J. Preparation of phosphotungstic acid based poly (ionic liquid) and its application to esterification of palmitic acid. **Renewable Energy**, vol. 133, p. 317-324, 2019.

[116] YANG, L.; ZHAO, X.; YANG, R.; ZHAO, P.; LI, Y.; YANG, P.; WANG, J.; ASTRUC, D. In-situ growth of carbon nanotubes on Ni/NiO nanofibers as efficient hydrogen evolution reaction catalysts in alkaline media. **Applied Surface Science**, vol. 491, p. 294-300, 2019.

[117] YILMAZ, E.; SERT, E.; ATALAY, F. S. Effect of Sulphation on the Catalytic Activity of MIL-101 and the Activation Energy of an Esterification Reaction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 5ª ed., vol. 97, p. 1121-1128, 2018.

[118] ZHAO, H. Crise de energia “Natural Disaster” and “Man-Made Calamity”. **The Economics and Politics of China’s Energy Security Transition**, p. 65-98, 2019. Doi: 10.1016 / b978-0-12-815152-5.00004-x.

Capítulo 6

Catalisadores de α-MoO_3 suportados em resíduos de rochas ornamentais de granito e mármore para produção de biodiesel: uma inovação sustentável

Michel Silva de Oliveira
Herbet Bezerra Sales
Juliana Kelly Dionízio de Souza
Gustavo Felipe Bezerra Cabral Segundo
Stephanye Nunes Macário
Mary Cristina Ferreira Alves

Resumo: O manuseio e descarte inadequado dos resíduos de atividades industriais, como os resíduos de rochas ornamentais, causam graves problemas ambientais, contribuindo para a acumulação e dispersão nociva no ar, água e solo. Dessa forma, estudos sobre o aproveitamento desses resíduos vêm ganhando força na comunidade científica, especialmente como material substituto na indústria cerâmica. No entanto, a literatura não aborda o uso de resíduos de rochas ornamentais (granito e mármore) como suporte para catalisadores heterogêneos visando a produção de biodiesel. Neste contexto, o objetivo deste capítulo foi demonstrar a agregação de valor ao resíduo de rochas ornamentais (granito e mármore) desenvolvendo um novo tipo de catalisador heterogêneo incorporado em (X%α-MoO_3/Res, com X = 30, 40 e 50% de Mo) para aplicação em reações simultâneas de transesterificação/esterificação (TES), a partir do óleo residual de fritura para a produção de biodiesel. Os catalisadores heterogêneos incorporados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) e análise textural (BET). Cataliticamente, todos os catalisadores heterogêneos incorporados foram avaliados fazendo uso de um reator tipo PARR (4848). Conforme os padrões de DRX, os catalisadores heterogêneos incorporados sintetizados são constituídos tanto pelas fases cristalinas da mica, quartzo, feldspato e ferro-tschermakite, pertencentes ao suporte catalítico (resíduo), quanto pelas fases cristalinas do óxido ortorrômbico α-MoO_3. Os espectros FTIR exibiram as bandas vibracionais Si-O-T (T = Si ou Al tetraédricos) e Si-O, características do suporte catalítico (resíduo), além das bandas de vibrações correspondentes às ligações simples e dupla (Mo-O; Mo=O) do α-MoO_3. Morfologicamente, os materiais são formados por aglomerados de pequenas partículas em forma de placas e bastões, peculiares tanto ao suporte catalítico (resíduo) quanto ao óxido ortorrômbico α-MoO_3. As análises de EDX identificaram que os resíduos são predominantemente compostos por dióxido de silício (SiO_2), trióxido de alumina (Al_2O_3) e trióxido de ferro (Fe_2O_3). A análise textural por adsorção/dessorção de N_2 e as medidas de área superficial pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) mostraram que os materiais possuem estruturas porosas na faixa de mesoporos, com valores de áreas superficiais variados. Além disso, os catalisadores heterogêneos incorporados mostraram-se efetivos nas reações simultâneas de transesterificação/esterificação (TES), alcançando conversões em biodiesel entre 57,31% e 84,29%.

Palavras-chave: α-MoO_3, Rochas Ornamentais, Catálise Heterogênea, Biodiesel, Sustentabilidade.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um dos principais produtores e exportadores globais de rochas ornamentais. No entanto, o processo de extração e corte dessas rochas resulta em uma quantidade significativa de resíduos finos. A indústria de exploração enfrenta desafios significativos, sendo a poluição ambiental um dos mais proeminentes. Nos últimos anos, a questão ambiental tem ganhado cada vez mais atenção no Brasil. As leis ambientais tornaram-se mais rigorosas e os órgãos de fiscalização ambiental estão mais eficazes. Contudo, os custos associados à disposição adequada dos resíduos são altos. Isso tem incentivado a busca por alternativas tecnológicas que permitam uma disposição ecologicamente correta dos resíduos industriais (Moreira *et al*., 2005).

Nesse contexto, a interligação entre o descarte responsável de resíduos e o desenvolvimento de catalisadores à base de óxidos inorgânicos emerge como uma via promissora para enfrentar os desafios ambientais. O óxido de molibdênio (IV), com sua propriedade eletrônica e condutividade, emergiu como um material promissor para várias aplicações relacionadas à energia (Ellefson *et al*., 2012). Consequentemente, tem sido amplamente explorado para aplicações em catálise (Ellefson *et al*., 2012, Long *et al*., 2022), sensores de gás (Saligedo *et al*., 2023, Hu *et al*., 2021), lubrificantes (Maleki *et al*., 2010), baterias de lítio (Yao *et al*., 2023, Syed *et al*., 2023), células solares orgânicas (Chen *et al*., 2022, Mahdi *et al*., 2023), agentes terapêuticos (Bozinovic *et al*., 2022) e materiais de exibição (Paper *et al*., 2020).

O óxido de molibdênio existe em três formas diferentes: monoclínico (β-MoO_3), hexagonal (h-MoO_3) e ortorrômbico (α-MoO_3). Desses, o óxido ortorrômbico possui excelentes propriedades físico-químicas. Recentemente, estudos têm ressaltado o potencial de catalisadores heterogêneos, em particular aqueles compostos por MoO_3 e outros materiais derivados do metal de transição molibdênio (Mo) (Zhang *et al*., 2019, Sales *et al*., 2020, Zhao *et al*., 2020, Xie *et al*., 2020, Wang *et al*., 2020, Mohebbi e Saeed *et al*., 2020, Navajas e Alberto *et al*., 2020, Shadidi *et al*., 2020).

A seletividade e a alta atividade catalítica dos catalisadores de MoO_3 estão fortemente ligadas à presença da acidez de Lewis e Brønsted-Lowry (Xie e Zhao *et al*., 2014, Bezerra *et al*., 2018, Gadamsetti *et al*., 2018, Lima *et al*., 2019, Pinto *et al*., 2019). Os catalisadores à base de óxidos inorgânicos têm sido amplamente investigados para a catálise heterogênea na produção de biodiesel. A utilização abrangente inclui óxidos simples (Pinto *et al*., 2019), óxidos mistos (Dantas *et al*., 2020), óxidos dopados (Dantas *et al*., 2017) e óxidos suportados (Navajas *et al*., 2020, Shadidi *et al*., 2020, Gonçalves *et al*., 2021, Wang *et al*., 2022). Esses catalisadores, obtidos por meio de diversos métodos, que podem envolver a calcinação de um sal precursor na presença do óxido desejado (Kevin *et al*., 2019) ou a utilização da reação de combustão (Silva *et al*., 2020a), oferecem uma ampla variedade de aplicações na produção de biodiesel.

Diante do exposto, o trabalho abordado neste capítulo envolveu o desenvolvimento de um novo catalisador eficiente e sustentável para a produção de biodiesel, combinando resíduos de rochas ornamentais com o α-MoO_3. Esta abordagem visa minimizar o aproveitamento dos recursos naturais disponíveis, ampliar a superfície de contato entre a fase ativa do catalisador (α-MoO_3) e o meio reacional, melhorando o potencial catalítico. Além disso, oferecer uma solução ambiental amigável para o descarte de resíduos de rochas ornamentais, contribuindo para um processo de produção de biodiesel mais verde e sustentável.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

O biocombustível um produto derivado de biomassa renovável, tem a capacidade de substituir, total ou parcialmente, os combustíveis fósseis como petróleo e gás natural. Ele pode ser usado em motores de ciclo diesel ou como outra fonte de energia (Neves e Harder, 2021).

Diversos fatores, incluindo ambientais, econômicos e sociais, têm motivado a substituição de combustíveis fósseis por energias renováveis. Isso levou a um aumento na demanda por combustíveis alternativos nas últimas décadas, já que o petróleo, além de ser uma fonte de energia esgotável, emite uma grande quantidade de gases poluentes. Nesse contexto, os biocombustíveis têm ganhado destaque como fontes de energia renováveis derivadas da biomassa. Eles são produzidos a partir de produtos agrícolas como cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, resíduos animais, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica (Farias *et al*., 2020).

No contexto dos biocombustíveis sustentáveis, merece destaque o biodiesel, cujas raízes remontam ao século XIX com a criação do motor a diesel por Rudolf Diesel. Em seu experimento pioneiro, Diesel utilizou um combustível à base de óleo de amendoim, exibindo-o na Exposição Universal de Paris em 1900.

No entanto, devido aos desafios associados ao acúmulo de resíduos gordurosos e depósitos de carbono, a pesquisa sobre a produção de combustíveis a partir de óleos vegetais foi temporariamente interrompida. Somente após os choques do petróleo, quando os países produtores aumentaram os preços do petróleo globalmente, o diálogo sobre fontes de energia renovável foi reavivado (Rodrigues *et al*., 2021).

No Brasil, o etanol, que é um álcool extraído da cana-de-açúcar, é o biocombustível mais comumente usados. Em seguida, vem o biodiesel, que é produzido a partir de óleos ou gorduras. A utilização de biodiesel tem visto um aumento, uma vez que está sendo adicionado ao diesel derivado do petróleo. A partir 2024, o percentual de biodiesel na mistura com o diesel fóssil no Brasil aumentará para 14%. Esse aumento faz parte de uma política de ampliação gradual da mistura, que prevê que, em março de 2025, o percentual subirá para 15% e continuará crescendo até atingir 20% (B20) em 2030. A antecipação dessa medida foi determinada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e visa aumentar a sustentabilidade energética do país e reduzir a dependência de diesel importado (agência Brasil), (ANP, 2023).

2.2. BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível sustentável obtido por meio dos processos de transesterificação ou esterificação de substâncias gordurosas, que podem ser óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal. Essas substâncias reagem com álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de um catalisador, resultando na formação de ésteres de ácidos graxos. Esses ésteres têm o potencial de substituir o óleo diesel convencional. A produção de biodiesel pode ser realizada em escala laboratorial ou industrial, desde que esteja em conformidade com as especificações estabelecidas no Regulamento Técnico nº 3/2014, que faz parte da Resolução ANP nº 45, datada de 25 de agosto de 2014, ou qualquer futura legislação que a substitua (ANP, 2023).

Para serem considerados alternativas viáveis ao diesel de petróleo, os combustíveis precisam apresentar competitividade econômica, um método de produção definido, serem aceitos do ponto de vista ambiental e estarem disponíveis. Nesse contexto, o biodiesel se sobressai como um combustível líquido, natural e renovável, com alto valor energético e baixo teor de enxofre. Isso resulta em uma combustão mais limpa quando comparada à do diesel derivado do petróleo, reduzindo as emissões de SOx, CO, hidrocarbonetos e partículas sólidas. Adicionalmente, o biodiesel é atóxico e biodegradável. Suas propriedades o tornam adequado para substituir o diesel total ou parcialmente, já que possui excelentes características lubrificantes e pode ser empregado em motores a diesel com mínimas ou nenhuma alteração (Silva *et al*., 2015, Dantas *et al*., 2017, Dantas *et al*., 2020).

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma variedade de oleaginosas e substâncias gordurosas. Entre as fontes mais comuns estão o dendê, o babaçu, a soja, o coco, o girassol, além de óleos e gorduras reciclados, como óleo de fritura e sebo bovino. Os ésteres de ácidos graxos que são formados, também conhecidos como biodiesel, possuem uma viscosidade menor do que o triglicerídeo que é utilizado como matéria-prima (Lee *et al*., 2014).

No contexto da política energética global, as fontes alternativas provenientes da agricultura têm ganhado destaque devido à infraestrutura de distribuição de combustíveis, à melhoria na exaustão durante a emissão de gases de escape (CO_2, CO, SO_2), além dos vapores dos combustíveis que não foram completamente queimados. Essas fontes são renováveis, biodegradáveis e sustentáveis (Yasar, 2020). A adoção de biocombustíveis no setor de transporte contribui para a diminuição da emissão de gases prejudiciais que intensificam o efeito estufa.

O bioetanol, o biohidrogênio e o biodiesel são biocombustíveis que têm sido objeto de extensos estudos. O bioetanol é um combustível alternativo produzido através do processo de fermentação e destilação de matérias-primas ricas em açúcares e amido, como a cana-de-açúcar. O biohidrogênio pode ser produzido por meio de rotas termoquímicas, eletroquímicas ou biológicas. No entanto, o biodiesel é o biocombustível que mais se assemelha ao diesel de petróleo em termos de estrutura físico-química e conteúdo energético (Biodiesel, 2023).

No Brasil, o biodiesel é definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como um biocombustível produzido a partir de biomassa renovável. Ele pode ser usado em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamentação, para gerar outros tipos de energia. O biodiesel tem a capacidade de substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil. Em 4 de dezembro de 2004, o Governo Federal Brasileiro instituiu o Programa de Produção e Uso de Biodiesel Nacional – PNPB. O objetivo do programa é promover a sustentabilidade social, o desenvolvimento econômico e social dos agricultores, a segurança, a soberania alimentar e a sustentabilidade dos sistemas de produção (Brasil, 2005).

A capacidade do biodiesel de se misturar ao óleo diesel o torna versátil, permitindo seu uso puro ou em combinações binárias sem a necessidade de adaptações nos motores convencionais. Essas misturas são conhecidas como BX, onde X representa a quantidade de biodiesel (% v/v) adicionada ao óleo diesel. A lei 11.097 de 13 de janeiro de 2015 regulamentou o uso opcional de uma mistura com 2% de biodiesel no diesel, denominada B2, entre janeiro de 2005 e 2008. O cronograma estabelecido pela nova política de biodiesel no Brasil foi ajustado, e a mistura de biodiesel ao diesel aumentará

gradualmente para 15% em março de 2025, um ano depois do que originalmente previsto. A partir de 2024, a mistura será de 14%, com uma evolução de 1% ao ano, até atingir 20% (B20) em 2023, (Suarez e Meneghuetti, 2007).

De acordo com estudos publicados pela National Biodiesel Board dos Estados Unidos, o Brasil possui o potencial de se destacar como líder na produção global de biodiesel, com a capacidade de substituir até 60% da demanda mundial por óleo diesel mineral (Petrobrás, 2021). Segundo informações do NS Energy Staff Writer em 2019, os cinco países que alcançaram as maiores taxas de produção de biocombustíveis foram os Estados Unidos, Brasil, Alemanha, Argentina e China, representando respectivamente 45,5%, 26%, 2,9%, 2,7% e 2,6% (Zhang *et al*., 2022).

No Brasil, mais de 350 tipos de oleaginosas foram identificadas como fontes potenciais para a produção de biodiesel. Entre elas estão o óleo de soja, milho, canola, mamona, girassol, coco, algodão, palma e pinhão manso. Na fabricação de biodiesel, mais de 70% do investimento total está relacionado às matérias-primas. Isso inclui 31% para o óleo de palma, 27% para a soja, 20% para o azeite, 10% para o óleo de cozinha, 7% para resíduos de gorduras animais e 5% para outras matérias-primas (Bergmann *et al*., 2013, Yasar, 2020, Zhang *et al*., 2022). Anualmente, seis bilhões de aves (frango e peru) são abatidas para atender à demanda por carne. No entanto, 25% das partes das aves não são utilizadas para consumo humano, incluindo as gorduras que são compostas principalmente por ácidos graxos insaturados (Campo *et al*., 2020, Zhang *et al*., 2022).

As oleaginosas empregadas na produção de biodiesel são categorizadas em três gerações distintas. A primeira geração inclui óleos de natureza comestível, como soja, girassol, canola e palma. A segunda geração abrange óleos não comestíveis, como óleo de nim, jatopha e rícino. Por fim, a terceira geração envolve a exploração de recursos como microalgas, enzimas, caroço de algodão e mamona, bem como diversas espécies microbianas e macroalgas (Baskar e Aiswarya, 2016).

A produção de biodiesel a partir de óleo residual utilizado em frituras nas cozinhas de unidades militares é viável, com potencial para uso em veículos cativos e veículos militares experimentais (Murta *et al*., 2012).

A soja se evidencia devido à sua sólida supremacia tecnológica. O Brasil se posiciona como um dos principais líderes na pesquisa e no desenvolvimento do conhecimento relacionado à soja tropical. Menos de um quinto da produção de soja é necessário para atender à demanda atual do programa de biodiesel. Outras oleaginosas, como o algodão, o girassol e a mamona, carecem de uma produção suficiente para manter um programa de mistura de 1% na escala de produção necessária (Laviola et al., 2016). Na Figura 1 estão ilustradas as regiões de produção das oleaginosas no Brasil.

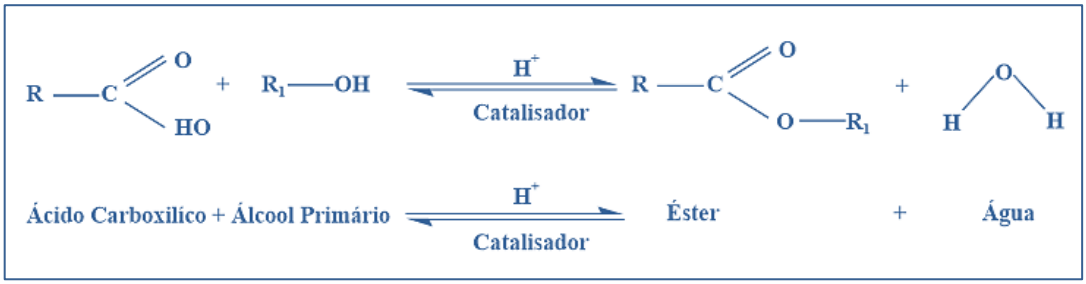
Resumidamente, o biodiesel se destaca como uma alternativa sólida para substituir o diesel de petróleo. Em termos químicos, consiste em monoalquilésteres de ácidos graxos, obtidos através da transesterificação e/ou esterificação de óleos, gorduras de origem animal, vegetal e seus resíduos, utilizando catalisadores (Santos *et al*., 2019). É notável que nessa abordagem, catalisadores sólidos são preferencialmente empregados para superar desafios comuns associados aos catalisadores homogêneos tradicionais (Gadamsetti *et al*., 2018, Sangeetha *et al*., 2019).

2.3. REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

2.3.1. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A esterificação ocorre quando um ácido graxo reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, originando ésteres de ácidos graxos e água (Mansir *et al.*, 2017), segue ilustração da reação geral na Figura 1.

Figura1. Ilustração esquemática da reação de esterificação.



Fonte: adaptado de (Atadashi *et al.*, 2013).

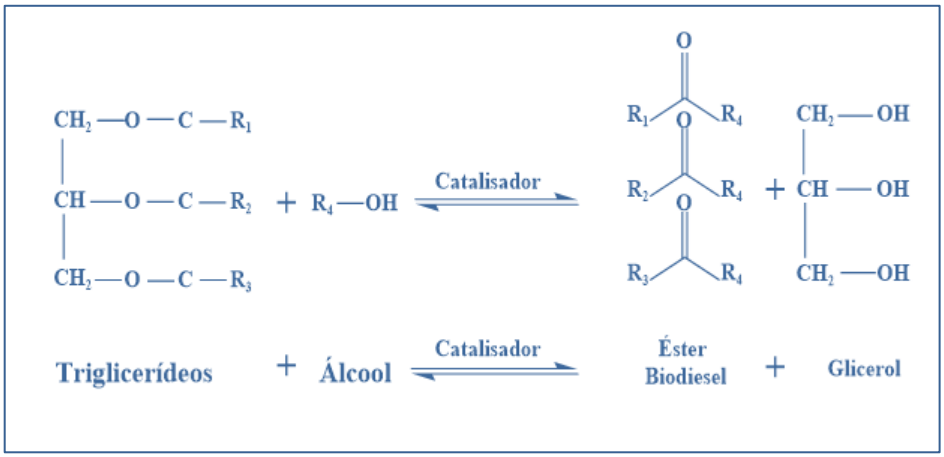
A esterificação de ácidos graxos assume uma função essencial na fabricação de biodiesel, especialmente ao se lidar com matérias-primas de alta acidez. Isso comumente leva à adoção de abordagens híbridas, como destacado por Ramos *et al.*, 2017, Silva *et al.*, 2019.

Os ácidos graxos servem como fontes ricas de gorduras encontradas em matérias-primas, como óleos residuais e sebo bovino. A produção de biodiesel por meio da esterificação oferece vantagens significativas, de acordo com a literatura. Isso inclui a capacidade de criar esse biocombustível a partir de materiais de baixo valor agregado e a geração exclusiva de água como subproduto. No entanto, é importante mencionar como desvantagem principal a saponificação, que resulta de reações secundárias de hidrólise, como aquelas ocorridas durante o processo de catálise homogênea, (Silva, 2016).

2.3.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é o processo de destaque na produção atual de biodiesel, amplamente utilizado em reações tanto homogêneas quanto heterogêneas. Nesse procedimento, ocorre a reação entre óleo vegetal, que é rico em triglicerídeos, e um álcool, como metanol, etanol, propanol ou butanol, na presença de um catalisador que pode ter natureza ácida, básica ou enzimática. Como resultado dessa reação, são produzidos ésteres de ácidos graxos, que compõem o biodiesel, juntamente com o glicerol como subproduto, passível de separação por decantação, conforme evidenciado por Mansir *et al.*, 2017. Segue o esquema de uma reação de transesterificação ilustrado por meio Figura 2.

Figura 2. Ilustração esquemática da reação de transesterificação.



Fonte: adaptado de (Atadashi *et al.,* 2013).

A transesterificação, também conhecida como alcoólise (conforme ilustrado na Figura 2, representa um processo no qual se verifica a reação entre um éster e um álcool, levando à formação de um novo éster e um novo álcool. Esta reação comumente ocorre em três etapas distintas: inicialmente, os triglicerídeos (que são triésteres) reagem com álcool para a produção de biodiesel; em seguida, os diglicerídeos reagem com álcool para originar biodiesel, e, por fim, os monoglicerídeos reagem com álcool para dar origem a outra molécula de biodiesel, com glicerol como subproduto dessa última etapa (Lee *et al*., 2014).

2.3.3. ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA APLICADA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

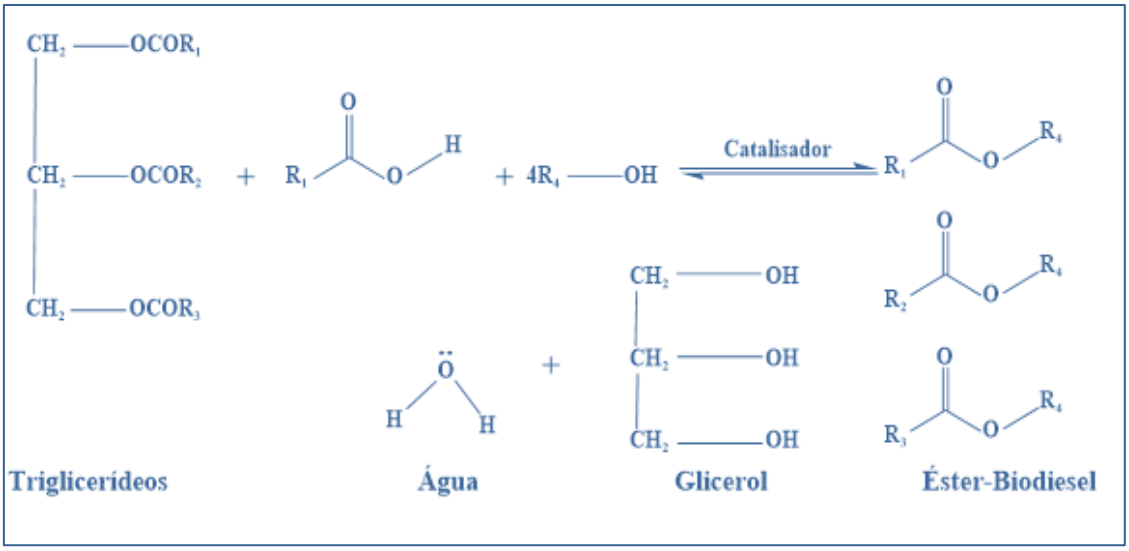
Os óleos ou gorduras são, por definição, substâncias naturais que não se misturam com a água, sendo insolúveis e apolares, e podem ter origem tanto animal quanto vegetal (Cebin *et al*., 2012). Essas substâncias consistem principalmente em triglicerídeos, embora possam conter outros compostos orgânicos resultantes de processos de degradação, como ácidos graxos livres e fosfatídeos (gomas), bem como pigmentos e substâncias voláteis que contribuem para odores e sabores indesejados, incluindo aldeídos, cetonas e outros compostos químicos (Schons *et al*., 2017).

A degradação dos óleos pode ser ocasionada pelo processo de fritura por imersão, que consiste na utilização de óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor na produção de alimentos. A relevância desses produtos graxos é incontestável na indústria alimentícia, particularmente em lanchonetes e restaurantes comerciais e industriais em todo o mundo.

Em estabelecimentos comerciais, as fritadeiras elétricas descontínuas são amplamente utilizadas, com capacidades variando de 15 a 350 litros, operando em temperaturas normalmente entre 180°C e 200°C. Por outro lado, em indústrias que produzem alimentos empanados, salgadinhos e produtos similares, o processo de fritura é tipicamente contínuo, com fritadeiras que podem ter capacidade superior a 1000 litros (Oliveira *et al*., 2020).

A escolha de denominar o processo de obtenção de biodiesel usado no trabalho para este capítulo como "reação de “TES" (Figura 3) é fundamentada nos princípios e na cinética de reação previamente abordados (ilustrados nas Figuras 2 e 3). Essa nomenclatura leva em consideração a natureza da matéria-prima empregada na produção de biodiesel, que é o óleo de fritura. Este óleo contém triglicerídeos e ácidos graxos livres resultantes do processo de degradação. Como resultado, a reação pode ocorrer tanto por esterificação quanto por transesterificação de forma simultânea, como relatado na literatura (Pereira *et al.,* 2014, Arruda *et al*., 2017, Silva *et al*., 2019, Silva *et al*., 2020(a)). Segue ilustração da reação geral da TES na Figura 3.

Figura 3. Ilustração esquemática da reação simultânea de transesterificação/esterificação (TES).



Fonte: adaptado de (Silva *et al*., 2022).

Além do conhecimento já existente na literatura, o estudo de Silva *et al*., 2018, proporcionou evidências de que a utilização de óleo de fritura em reações para a obtenção de biodiesel está direcionada a um processo de Transesterificação e Esterificação Simultânea (TES). Isso foi inferido com base nas análises da composição glicerídica e da avaliação ácida, que revelaram níveis de redução da acidez (indicativo de esterificação) e, ao mesmo tempo, a presença de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos (indicativos de transesterificação).

A cinética das reações ocorre em etapas distintas (Figura 3), em que cada componente do óleo reagiu para formar biodiesel. Portanto, considerando a composição glicerídica do óleo de fritura inicial, composto por ácidos graxos e triglicerídeos, concluir-se que o processo de obtenção de biodiesel sob essas condições envolve tanto a transesterificação quanto a esterificação de forma simultânea (TES).

2.3.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA

A catálise é uma área de estudo que se concentra na modificação da taxa de uma reação química por meio da introdução de um catalisador. O catalisador é uma substância que tem a capacidade de aumentar a velocidade de uma reação sem sofrer qualquer alteração em sua própria composição química durante o processo. Em termos simples, o catalisador não é consumido durante a reação. Neste capítulo, concentrou-se na catálise heterogênea.

A catálise heterogênea se manifesta quando os componentes da reação estão em fases distintas, com o catalisador em uma fase e o reagente em outra. Uma das vantagens primordiais dos catalisadores heterogêneos é a sua facilidade de separação do meio reacional, sem a necessidade de agentes neutralizantes, como observado na pesquisa de Li *et al.,* 2011.

Catalisadores heterogêneos amplamente utilizados nas reações de transesterificação incluem resinas de troca iônica, óxidos metálicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação e óxidos de metais alcalinos terrosos, como MgO, CaO, SrO e Sr $(NO_3)_2$/ZnO. Os óxidos metálicos são particularmente atrativos devido à facilidade de obtenção e à capacidade de controle das condições de catálise (Viomar, 2013, Zhao *et al*., 2018, Ma *et al*., 2021).

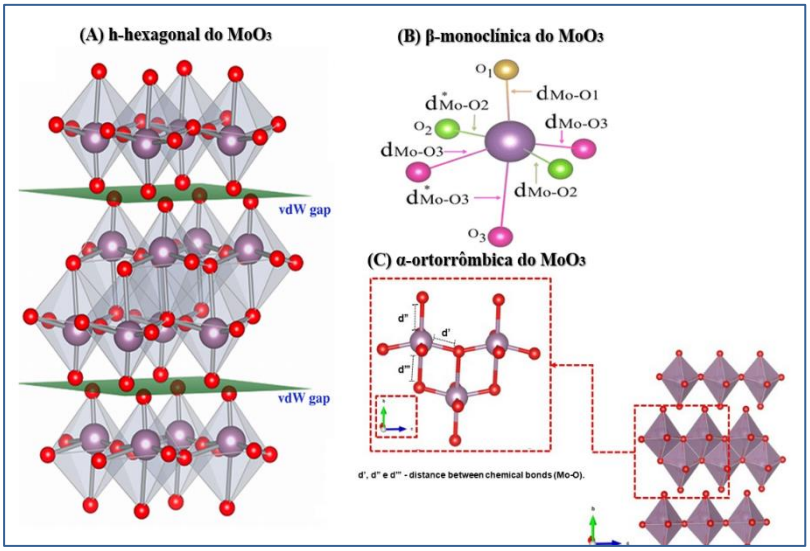
Os catalisadores heterogêneos desempenham um papel fundamental na produção de biodiesel, e os catalisadores sólidos nanométricos se destacam como particularmente promissores devido à sua ampla área superficial, que amplia a interação entre o catalisador e o substrato. Devido a essas vantagens, o emprego de catalisadores sólidos nanométricos na reação de transesterificação e esterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel tem demonstrado resultados significativos nos últimos anos (Dantas *et al*., 2012).

2.3.5. TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

O trióxido de molibdênio (MoO_3), um composto químico derivado do metal molibdênio (Mo) de transição da tabela periódica, é amplamente reconhecido por seu papel crucial como catalisador na indústria e na produção de metal de molibdênio. Suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excepcionais, colocam em uma posição proeminente no domínio da ciência dos materiais (Padilha, 1997). Além disso, o MoO_3, que é termodinamicamente estável em condições ambientais, pode apresentar uma variedade de estruturas cristalinas, incluindo a fase cristalina ortorrômbica estável (α-MoO_3), a fase monoclínica metaestável (β-MoO_3) e a fase hexagonal (h-MoO_3) (Smith e Rohrer, 1999). Até o presente momento da pesquisa para este capítulo, nenhum relato da literatura a respeito da utilização do resíduo de rochas ornamentais como suporte do α-MoO_3 como fase ativa no processo de catálise na produção de biodiesel.

Na Figura 4 foi apresentada uma ilustração da estrutura ortorrômbica do trióxido de molibdênio. Na Figura 4(a) os octaedros Mo (roxo) e O (vermelho) são ilustrados, bem como o gap vdW (camada verde). Na Figura 4(b) os íons de oxigênio com simetria distinta no octaedro MoO_6 são rotulados como O1, O2 e O3. Na Figura 4(c) é ilustrada a célula unitária convencional.

Figura 4. Ilustração das estruturas cristalinas do MoO_3: (a) hexagonal, (b) beta e (c) ortorrômbica.



Fontes: Ding e Ray (2012) e Silva *et al.* (2023).

A fase hexagonal metaestável (h-MoO_3), como pode ser observado na Figura 6 (a), é constituída por cadeias de octaedros [Mo O_6] que se alinham em um padrão ziguezague. Essas cadeias se unem por meio de ligações cis entre elas, dando origem a uma estrutura cristalina hexagonal semelhante à fase estável α-MoO_3. No entanto, os octaedros se interconectam através do compartilhamento de vértices, formando cadeias ao longo do eixo c. Essas ligações resultam em uma característica estrutural fascinante da fase hexagonal (h-MoO_3), que é a existência de túneis (~3,0 Å de diâmetro) ao longo da direção c. Esses túneis podem conter vários cátions (Na, K, NH_4, Rb, Cs, Ag) e/ou moléculas, incluindo água, dependendo da rota de síntese utilizada (Moura *et al*., 2018). A fase monoclínica (β-MoO_3), conforme representada na Figura 6 (b), apresenta uma estrutura cristalina tridimensional composta por octaedros (MoO_6) interconectados através dos vértices, resultando em uma rede de túneis (Kumar *et al*., 2016).

O MoO_3 tem sido sintetizado através de diversas vias químicas, como o sol-gel (Reddy *et al*., 2019), síntese de estado sólido (Syamsai *et al*., 2020), precipitação (Wang *et al*., 2017) e hidrotérmica (Paraguay-Delgado *et al*., 2019, Pinto *et al*., 2019, Mohebbi e Saeed, 2020). Essas técnicas frequentemente requerem um período de até 24 horas para a formação da fase desejada, bem como a subsequente calcinação, além do uso de reagentes dispendiosos.

2.3.6. α-MoO_3 APLICADO NA SÍNTESE DE BIODIESEL

As notáveis propriedades catalíticas dos materiais à base de MoO_3 têm motivado uma ampla gama de aplicações em campos diversos, incluindo a produção de hidrogênio e oxigênio, avanços em janelas inteligentes (Wang *et al*., 2017), fotocatálise (Zhang *et al*., 2019, Sales *et al*., 2020, Zhao *et al*., 2020), sensores de gás (Xu *et al*., 2020), aplicações em tecnologia de baterias (Gangaraju *et al*., 2017, Wang *et al*., 2020). E até mesmo na fabricação de biodiesel (Xie e Zhao, 2014, Bezerra *et al*., 2018, Gadamsetti *et al*., 2018, Pinto *et al*., 2019, Mohebbi Saeed *et al*. 2020, Navajas e Alberto *et al*., 2020, Shadidi *et al*.,

2020). Essa notável capacidade catalítica e seletividade pode ser amplamente atribuída às suas propriedades ácidas de Lewis e Brønsted-Lowry.

Na produção de biodiesel é crucial que os catalisadores heterogêneos baseados em MoO_3 estejam alinhados com os princípios de economia e benefícios ambientais, como já mencionado na literatura (Navajas e Alberto *et al*., 2020, Shadidi *et al*., 2020). Em vez disso, é comum encontrá-los empregados como fases ativas suportadas em outros materiais, tais como Wx-Moy/CaO (Mansir *et al*., 2017), CaO-MoO_3/SBA-15 (Xie e Zhao, 2014), MoO_3/B-ZSM-5 (Mohebbi e Saeed, 2020), MoPO/Y-Al_2O_3 (Gadamsetti *et al*., 2018) e MoO_3/$SrFe_2O_3$ (Gonçalves *et al*., 2021).

Pinto *et al. (*2019) estudaram a influência da temperatura de calcinação para o catalisador MoO_3 para serem aplicados na reação de transesterificação. Os sais de molibdênio foram ativados por calcinação nas temperaturas 200, 300, 400, 500, 600, 700 °C. O catalisador calcinado a 600 °C foi o que apresentou melhor atividade (90%) nas condições reacionais 0,5% de catalisador, razão metanol/óleo (45/1) à 150 ^{0}C por 1 hora de reação.

Freire (2021) aplicou o catalisador MoO_3/MCM-22/MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando diferentes condições reacionais para produção de biodiesel. As variáveis de estudo foram: 3% de catalisador, razão molar óleo/álcool 1:20, tempo entre 1, 2 e 3 horas, temperatura de 100, 125 e 150 ^{0}C, por rota metílica. A partir dos planejamentos fatoriais, verifica-se que o ponto máximo de rendimento em ésteres metílicos foi 95% a 100 ^{0}C por 3 horas, na presença do catalisador 15MoO_3/MCM-22/MCM-41. A autora afirma que a peneira micro-mesoporosa suportada com MoO_3 foi efetiva no processo de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos formados.

O potencial catalítico dos catalisadores de molibdênio está fortemente ligado aos seus vários estados de oxidação. Estudos sugerem que, dependendo do grau de redução dos óxidos de molibdênio presentes na superfície do sólido (Mo^{+6}, Mo^{+5}, Mo^{+4}, Mo^{+3}, Mo^{+2}, Mo^0), esses estados de oxidação podem ter influências distintas nos processos catalíticos, sendo o estado de oxidação mais estável do molibdênio +6. No entanto, as variações no estado de oxidação ocorrem de acordo com o tipo de suporte e método de dopagem, o que afeta a reatividade e seletividade do óxido de Mo (Bose e Das, 2016, Debecker *et al*., 2011).

Por outro lado, embora os catalisadores de molibdênio (Mo) estejam frequentemente associados a processos de oxidação e redução, pesquisas na literatura indicam que o alto estado de oxidação deste metal permite que ele atue como ácidos de Lewis ou como precursor de sítios ácidos de Brønsted. Aumentos na quantidade de molibdênio depositado sobre o suporte contribuem para uma maior acidez de Brønsted (Kitano *et al*., 2013; Yu *et al*., 2011).

No caso dos materiais óxidos, o átomo de molibdênio é comumente encontrado em sítios tetraédricos ou octaédricos. No entanto, na estrutura do α-MoO_3, o ambiente ao redor do molibdênio forma uma pirâmide de base quadrada em cada camada da estrutura. As distâncias das ligações do molibdênio com os cinco átomos de oxigênio são: 1,67 Å, 1,73 Å, 2 x (1,95 Å) e (2,25 Å). O sexto átomo de oxigênio está localizado mais distante da camada adjacente, resultando em um octaedro distorcido, com um comprimento de ligação (Mo-O) de 2,33 Å (Zacharias, 2000). Esta configuração única da estrutura do α-MoO_3 ilustra a variedade de arranjos atômicos possíveis em materiais óxidos, destacando a flexibilidade do molibdênio em diferentes ambientes estruturais.

A combinação do trióxido de molibdênio (MoO_3) e os resíduos de rochas ornamentais oferece uma abordagem inovadora para lidar com os desafios ambientais e ao mesmo tempo impulsiona avanços científicos na catálise. O MoO_3, conhecido por suas excelentes propriedades catalíticas, é amplamente utilizado em processos de oxidação e dessulfurização, mas sua produção pode gerar poluentes prejudiciais ao meio ambiente. Por outro lado, a crescente quantidade de resíduos gerados pela exploração de rochas ornamentais representa uma preocupação crescente, já que esses materiais, quando descartados inadequadamente, podem levar a degradação do solo e dos ecossistemas locais. Integrar esses resíduos como suporte para catalisadores a base de trióxido de molibdênio não só mitiga o impacto ambiental, aproveitando materiais que seriam descartados, como também melhorar a eficiência catalítica, devido a estrutura porosa e estável desses resíduos. Essa estratégia de reaproveitamento reflete um avanço significativo em direção a economia circular, promovendo uma abordagem sustentável tanto no uso de recursos minerais quanto na redução de poluentes.

2.3.7. RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS, IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE E APLICAÇÕES CATALÍTICAS

Materiais agregados e rochas ornamentais, em sua maioria provenientes de operações de pedreiras, desempenham um papel fundamental em diversas aplicações na construção. São elementos essenciais para o desenvolvimento econômico de qualquer nação. No entanto, a produção desses materiais gera quantidades substanciais de subprodutos e resíduos finos, incluindo o pó de pedreira e o lodo de mármore. O manuseio e a disposição desses resíduos finos têm implicações ambientais significativas, contribuindo consideravelmente para a acumulação e disseminação prejudicial de partículas finas no ar, na água e no solo (Algin *et al.,* 2012, Galetakis *et al.,* 2012).

A extração e processamento de pedra é uma importante atividade no setor industrial em todo o mundo, que fornece matérias-primas básicas para fabricação e construção. Pedras ornamentais (principalmente granito, mármore e similares) é um material comum usado na construção para a decoração de superfícies de edifícios.

As rochas ornamentais englobam uma vasta gama de formações rochosas, sendo predominantemente compostas por rochas carbonáticas, como mármores e travertinos, que são caracterizadas pela presença predominante de calcita e dolomita. Além disso, incluem também rochas silicatados, como granitos e quartzitos, cuja composição é essencialmente formada por feldspato, quartzo, mica e minerais contendo ferro. Esta variedade de materiais oferece uma gama única de texturas, cores e padrões, o que faz das rochas ornamentais um recurso altamente valorizado no campo do *design* e decoração (Mashaky *et al*., 2020, Sadek *et al.,* 2016, Lana *et al*., 2020).

Argamassas à base de resíduos de rochas ornamentais, aplicadas por projeção mecanizada, mostram-se promissoras como uma alternativa sustentável e econômica às argamassas comuns à base de cal para revestimentos de paredes externas (Paes *et al*., 2022).

Os resíduos de pó de rocha provenientes da indústria de exploração e revestimento de rochas ornamentais no Brasil podem conter elementos potencialmente tóxicos, exigindo mais pesquisas antes de serem utilizados como fertilizante natural na agricultura (Vitó *et al*., 2020).

De acordo com uma estimativa, aproximadamente 65% dos resíduos são produzidos durante diversos processos industriais em granito (Singh *et al.*, 2016). Assim como a Modelagem Dimensional (MD), a Modelagem de Dados (GD) causa problemas ambientais como poluição do ar e da água, infertilidade da terra e deterioração de beleza natural (Eta *et al.*, 2019). Paralelamente, na sequência da cimeira do Grupo dos Oito (G8) sobre cumprimento das metas de sustentabilidade, materiais de construção – especialmente cimento Portland comum (OPC) – foi submetido a um exame minucioso.

A utilização de suportes produzidos a partir de resíduos da agroindústria poderia tornar o processo de produção de biodiesel mais atraente por razões econômicas e ambientais. Diversos resíduos lignocelulósicos já são utilizados na preparação de carvões ativados, que poderiam ser utilizados como suporte para os catalisadores (Nobre *et al.*, 2015, Avelar *et al.*, 2010). No entanto, até o presente momento, não foi identificado na literatura trabalhos com óxido de molibdênio suportados em resíduos de rochas ornamentais, conforme abordado neste capítulo, assim, devido as características e propriedades individuais descrita para ambos materiais (α-MoO_3 e resíduo(G/M)), acredita-se que a interação entre estes materiais na aplicação como catalisador para produção de biodiesel pode ser bem promissora em relação a eficiência no processo da catálise heterogênea.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

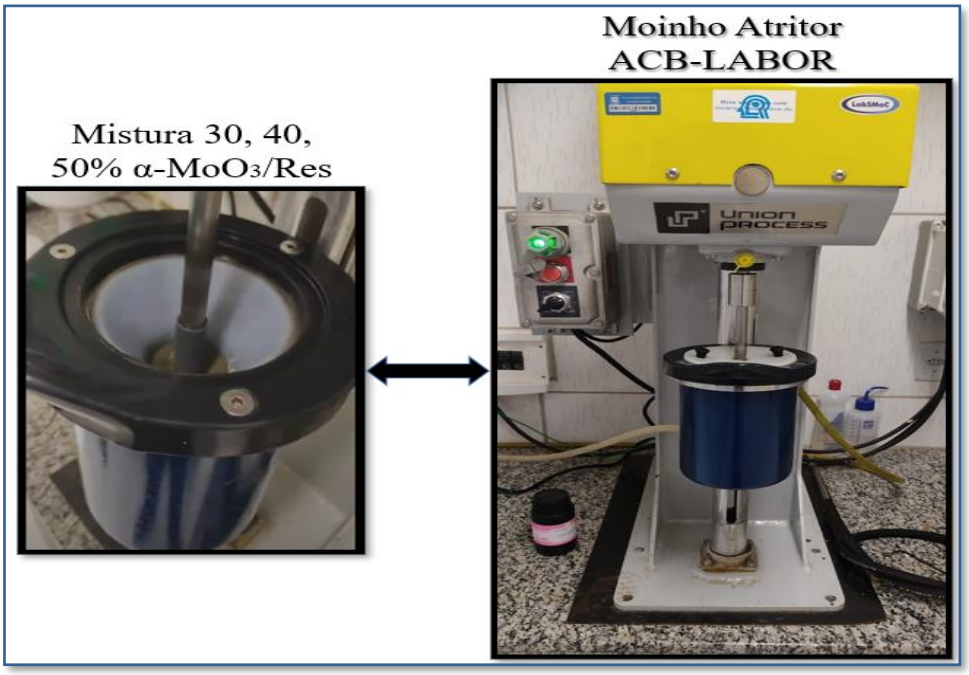
Para síntese do catalisador ortorrômbico (α-MoO_3) por meio da reação de combustão foram utilizados os seguintes reagentes: heptamolibdato de amônio [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, Sigma-Aldrich – EUA, 99%], ureia [$CO(NH_2)_2$, Dinâmica – Brasil 99,0%] e água destilada [H_2O]. A síntese foi realizada na planta piloto de reação de combustão do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) na UFCG (Figura 5), a qual está sobre o dispositivo de patente BR102012002181-3.

Figura 5. Registro fotográfico da planta piloto de reação de combustão do LabSMaC/UFCC.

Fonte: Própria, 2024.

E em relação a obtenção dos catalisadores heterogêneos incorporados em (X%α-MoO_3/Res, com x = 30, 40 e 50% de Mo), foi utilizado o catalisador ortorrômbico (α-MoO_3) obtido por meio da reação de combustão em planta piloto, um resíduo (suporte catalítico) de granito/mármore fornecido por empresa local, e como equipamento um moinho de bolas de alta energia (Figura 6), necessário para garantir uma distribuição homogênea do catalisador sobre o suporte catalítico.

Figura 6. Registro fotográfico do moinho de alta energia utilizado para produção dos catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res.



Fonte: Própria, 2024.

E quanto aos testes catalíticos, foi utilizado o álcool etílico [CH_3CH_2OH, Dinâmica – Brasil, 99,5%], o álcool metílico [CH_3OH, Dinâmica – Brasil, 99,0%], óleo residual de fritura adquirido em estabelecimentos comerciais, e como equipamento um reator do tipo PARR 4848 (Figura 7).

Figura 7. Registro fotográfico do reator utilizado para avaliação do desempenho catalítico dos catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res.

Fonte: Própria, 2024.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. SÍNTESE DO CATALISADOR ORTORRÔMBICO (α-MoO_3)

A estequiometria da solução de preparação do catalisador ortorrômbico (α-MoO_3) foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores, fazendo uso dos conceitos da química dos propelentes e explosivos (Jain *et al*., 1981).

Inicialmente 1,80g de ureia (combustível e agente redutor) foram dissolvidos em 50,0mL de água destilada para obtenção de uma solução, e posteriormente 37,07g de heptamolibdato de amônio (agente oxidante) foram adicionados a essa solução que permaneceu sob agitação por 20min. Após completa homogeneização a solução sólida alcançada foi submetida à aquecimento direto (600°C) em um reator cônico (capacidade de produção em batelada 100g/lote) que foi projetado para a síntese de combustão em escala piloto. Cessada a evaporação dos gases, a mistura sólida foi mantida em aquecimento por 40min e, após esse tempo 28,78g do catalisador ortorrômbico (α-MoO_3) foram obtidas.

3.2.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS SUPORTADOS

A mistura suporte catalítico (resíduo de granito/mármore) e o catalisador ortorrômbico α-MoO_3, com concentrações de Mo de 30, 40 e 50%, foram processadas em um moinho de bolas de alta energia do tipo ATRITOR (Figura 7).

Uma vez determinadas as massas do catalisador ortorrômbico (α-MoO_3) e do suporte catalítico (resíduo de granito/mármore), levando-se em consideração o percentual de Mo presentes, essas foram previamente mescladas em etileno glicol para obtenção de uma solução sólida. A solução sólida obtida, então, foi colocada no moinho

ATTRITOR e homogeneizada por 60min a 500rpm em temperatura ambiente. Posteriormente, os sistemas heterogêneos incorporados (catalisador/suporte catalítico) foram filtrados e o excesso da fase líquida foi evaporada em estufa com circulação de ar a 80°C por 24h. Aprontados os sistemas catalíticos heterogêneos incorporados, os quais foram denominados de acordo com as cargas de Mo depositadas no suporte catalítico, 30%α-MoO_3/Res, 40%α-MoO_3/Res e 50%α-MoO_3/Res, estes finalmente foram desaglomerado em almofariz, passados em peneiras de 200 *mesh*, e calcinados a 500°C por 60min e, em seguida, conduzidos as relativas caracterizações e testes catalíticos.

3.2.3. TESTES CATALÍTICOS

A avaliação do desenvolvimento dos catalisadores heterogêneos suportados (X%α-MoO_3/Res, com X = 30, 40 e 50% de Mo) ocorreu durante a produção de biodiesel, utilizando óleo residual de fritura através das reações simultâneas de transesterificação/esterificação (TES). Os testes foram conduzidos em um reator pressurizado de aço inoxidável (Parr 4848) com capacidade de 100mL, equipado com agitador mecânico, controlador de tempo e temperatura, e indicador de pressão. As condições experimentais foram determinadas com base nos trabalhos de Silva *et al.* (2022), Dantas (2016), em que foram utilizadas 30g de óleo residual de fritura (% em peso), proporção álcool/óleo de 15:1, tempo de reação de 60min, temperatura de reação de 180°C, percentual de catalisador de 3% (em relação à massa do óleo) e agitação de 500rpm. Após a reação de TES, o catalisador foi separado dos produtos por centrifugação durante 30min, lavado com água destilada a uma temperatura de ~70°C, purificado com n-hexano e seco em estufa a 100°C por 1h, com agitação a cada 30min.

4. CARACTERIZAÇÕES

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises por DRX das amostras foram conduzidas em um difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 PHASER) equipado com radiação CuKα (λ = 1,5418Å). O intervalo de varredura foi de 5 a 80º (2θ), com um passo angular de 0,016º e um tempo de contagem de 1.000 segundos por etapa. Todas as fases cristalográficas das amostras foram identificadas através de comparação com as fichas cristalográficas de difração de raios X do banco de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS do International Center for Diffraction Data – ICDD.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da BRUKER, abrangendo a faixa de 4000 a 200cm^{-1}, com resolução de 4cm^{-1} e 64 *scans* de varreduras. Os espectros FTIR foram registrados em unidades de transmitância com relação ao número de onda. Essa técnica possibilitou a identificação das bandas características dos materiais em estudo, atestando sua identidade.

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada no estudo das morfologias dos aglomerados de partículas das amostras, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo Vega3. Os materiais na forma de pós foram dispersos em uma fita adesiva de carbono, a qual estava posicionada sobre porta-amostras de alumínio, que subsequentemente, foram recobertos com fina camada de ouro, que desempenhou o papel de meio condutor para realização das análises.

4.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

As análises semi-quantitativas dos óxidos e elementos presentes nas amostras foram realizadas utilizando espectroscopia por energia dispersiva de raios X. As amostras, que estavam originalmente na forma de pó, foram preparadas para análise compactando-as em uma prensa mecânica. Esse processo envolveu a aplicação de uma força de aproximadamente 5 toneladas por um tempo de 2min, resultando em pastilhas com 10mm de espessura. A compactação das amostras em pastilhas foi essencial para garantir a precisão e a reprodutibilidade das medições realizadas por EDX.

4.5. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N_2

As análises texturais foram realizadas em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo AutosorbIQ. Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras, a área superficial específica, o volume de poros (total e de microporo), o diâmetro de poros e sua distribuição foram determinados pela teoria desenvolvida por *Brunauer-Emmett-Teller (BET)*.

Para a realização das análises as amostras passaram por um pré-tratamento térmico de degasagem em atmosfera de H_2 a uma temperatura de 300Cº por 3h.

Esta técnica também foi usada para determinar o diâmetro médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 1 (Reed, 1995):

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho . S_{BET}} \qquad \text{Eq. (1)}$$

Em que, $\mathbf{D_{BET}}$ é diâmetro médio equivalente (nm), $\mathbf{S_{BET}}$ é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), **ρ** é densidade real dado por picnometria de gás He (g/cm^3) e **6** é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade. O diâmetro médio de aglomerado de partículas é importante para caracterizar materiais como os materiais adsorventes e catalisadores sólidos.

4.6. CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

Para determinação do rendimento (%) em biodiesel, a caracterizado dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME - *fatty acid methyl ester)* foi efetuada pela técnica de cromatografia gasosa (CG) utilizando um equipamento Varian 3400 CX equipado com um detector FID *{Flame Ionization Detection)* e uma coluna capilar curta DB1 da *J&W Scientific.* A temperatura do detector foi de 250°C e a do injetor de 240°C. A temperatura do forno foi programada para ir de 150 até 260°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min. O gás de arraste empregado foi o gás H_2 de alta pureza. A preparação das

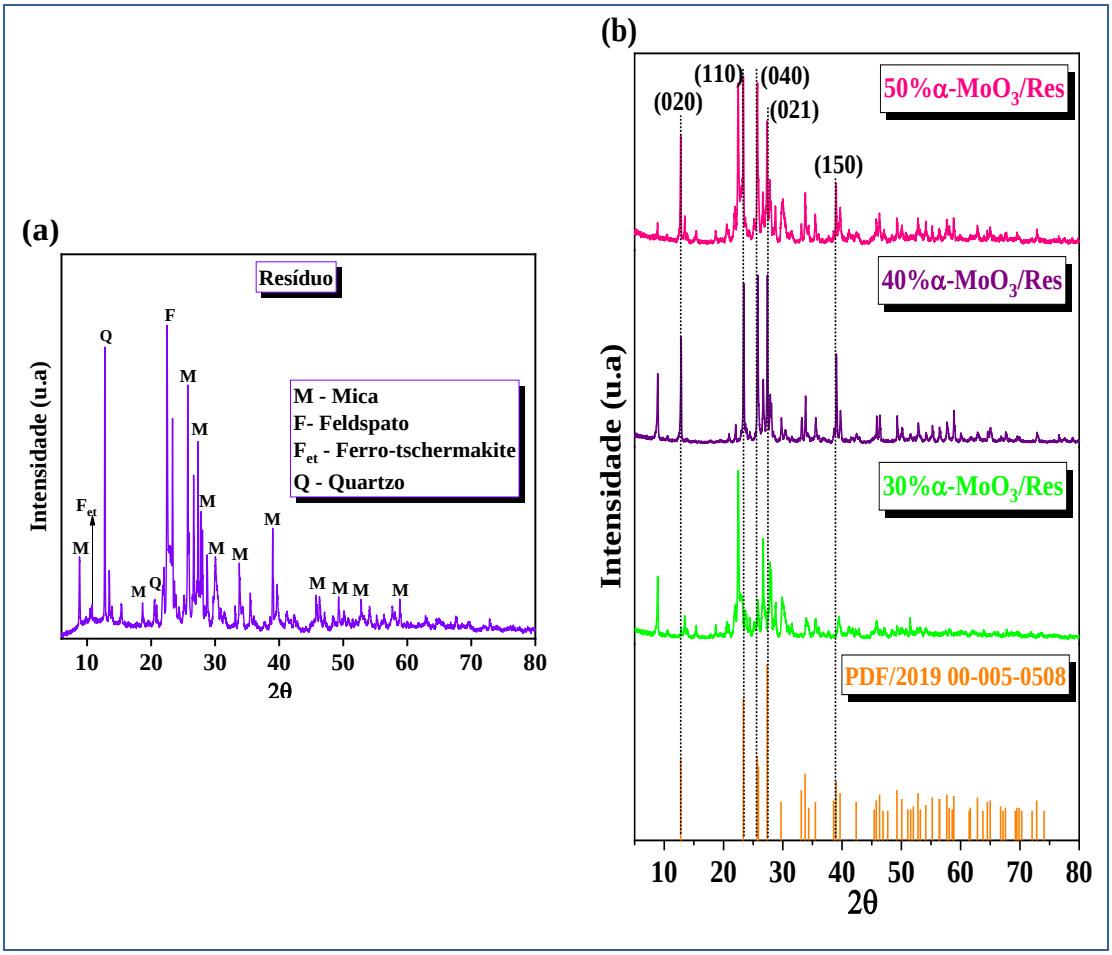
amostras consistiu na diluição de 50mg destas em 50mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1mL da solução no cromatógrafo. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 8(a-b) ilustra os difratogramas de raios X do suporte catalítico (resíduo) e dos catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res.

Figura 8. Difratogramas de raios X: **(a)** suporte catalítico (resíduo) e **(b)** catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res.



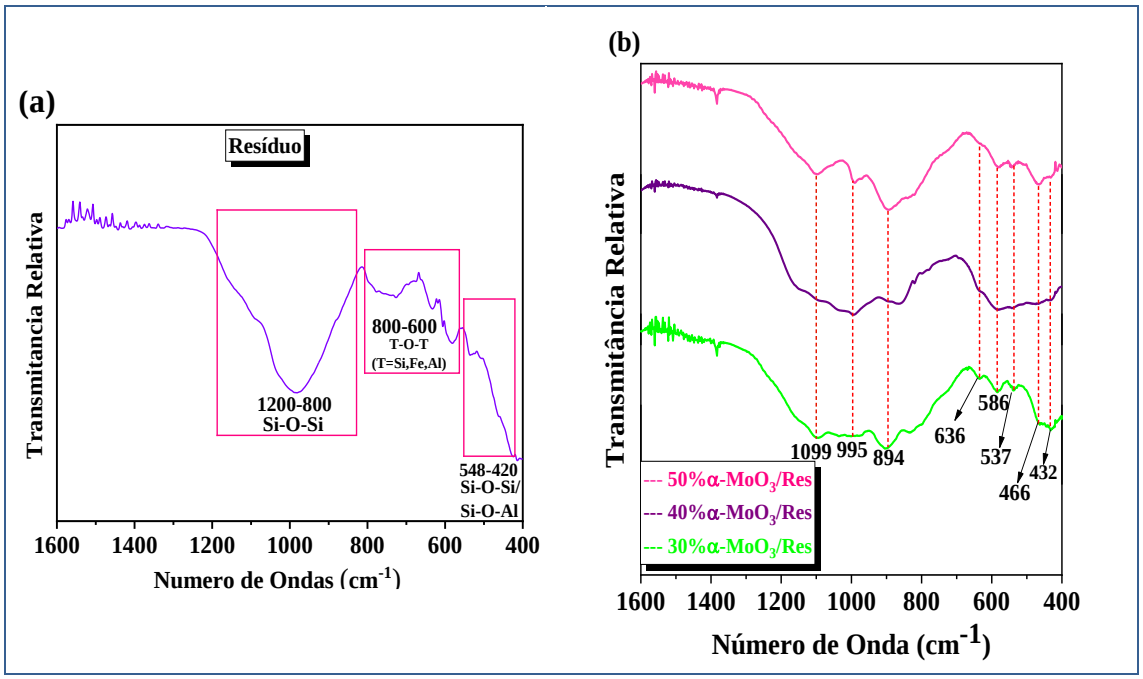
De acordo com o difratograma da Figura 8(a), foram identificados picos característicos das fases mineralógicas do resíduo de granito/mármore. Picos referentes as fases cristalinas da mica (2θ= 8,83°c), do quartzo (2θ = 23°) e feldspato (2θ = 28°) e ferro-*tschermakite* (2θ = 10,5°). Esses resultados corroboram com os difratogramas obtidos no estudo de Bacarji *et al.,* 2013, que também realizaram análises numéricas, químicas e mecânicas no resíduo de granito/mármore para sua aplicação como agente substituto de ligantes em argamassa.

Analisando o difratograma da Figura 8(b), referente aos catalisadores heterogêneos suportados, é possível observar tanto picos correspondentes ao suporte catalítico quanto picos de difrações em 2θ = 12,76º, 23,36º, 25,57º, 27,36º e 33,73º, 38, 93º, correspondentes ao catalisador ortorrômbico α-MoO_3 (ICDD nº 00-005-0508). Verifica-se ainda que à medida que o percentual de Mo cresce no suporte catalítico, picos da fase ortorrômbica do MoO_3 tornam-se mais evidentes e cristalinos. Por outro lado, picos atribuídos as fases cristalinas do mineral mica, sofrem diminuição de intensidade e, picos atribuídos aos minerais feldspato e quartzo ficam mais perceptíveis.

5.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 9(a-b) ilustra os espectros FTIR do suporte catalítico (resíduo) e dos catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res.

Figura 9. Espectros FTIR: **(a)** suporte catalítico (resíduo) e **(b)** catalisadores heterogêneos incorporados em (30, 40 e 50%α-MoO_3/Res).



A Figura 9(a) ilustra o espectro de absorção do suporte catalítico na região do infravermelho (FTIR) especificamente entre as regiões de 1600 a 400cm^{-1}. As bandas vibracionais que aparecem entre 1200 e 800cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das ligações dos sistemas tetraédricos SiO_4 e Si-O-Si. Na região de 800 a 620cm^{-1}, as bandas vibracionais são atribuídas aos estiramentos vibracionais simétricos das estruturas tetraédricas T-O-T (T = Si, Fe e Al), e bandas entre 548 e 420cm^{-1} são relacionadas as vibrações de ligação dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al (Yang *et al.*, 2014, Shi *et al.,* 2018, Estefania *et al.*, 2022).

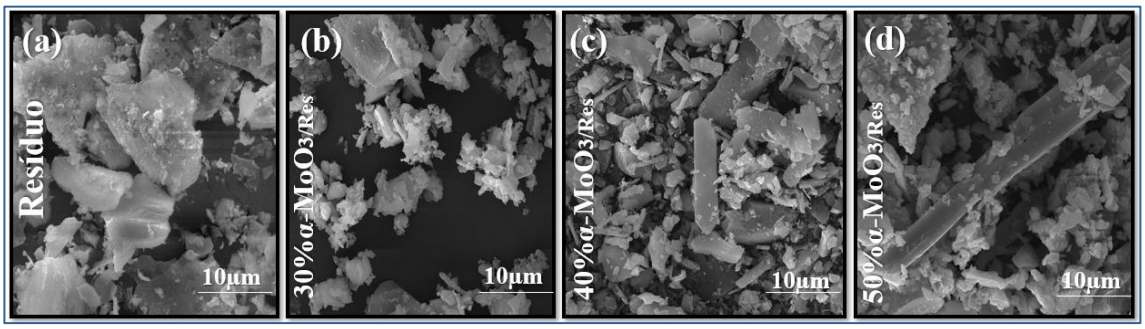
A Figura 9(b), ilustra os espectros FTIR referentes aos catalisadores heterogêneos incorporados. Neles, observam-se tanto bandas características do suporte catalítico quanto bandas referentes ao catalisador ortorrômbico α-MoO_3 embora ligeiramente

deslocadas. As bandas que caracterizam a fase ortorrômbica do MoO_3 nas amostras estão localizadas em 987, 580 e 536cm^{-1}. A banda em 987cm^{-1} está relacionada às vibrações do grupo Mo=O, devido às vibrações internas dos octaedros MoO_6, enquanto as bandas em 580 e 536cm^{-1} são atribuídos às vibrações das ligações simétricas do grupo Mo-O, que compõem os átomos de molibdênio e oxigênio. Vários autores, incluindo Chithambararaj *et al.,* 2015, Pinto *et al*., 2019 e Sales *et al.,* 2020, observaram bandas de frequências em faixas semelhantes às deste estudo para os grupos mencionados, corroborando assim com as atribuições de bandas observadas neste trabalho.

5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR EDX

A Figura 10(a-d) ilustra as imagens MEV do suporte catalítico (resíduo) e dos catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res.

Figura 10. Imagens MEV: (a) suporte catalítico (resíduo) e (b-d) catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res.



A análise da micrografia da Figura 10(a) revela que o suporte catalítico (resíduo) é composto por aglomerados de pequenas partículas em formato de placas irregulares, sugerindo ser um material de baixa porosidade. Em relação às micrografias apresentadas nas Figuras 10(b-d), observa-se aglomerados de partículas com perfis de placas e bastões irregulares, característicos tanto do suporte catalítico quanto do catalisador ortorrômbico α-MoO_3 (Gonçalves *et al*., 2021). Essas observações sugerem a presença de fases mistas, corroborando com os difratogramas de raios X e os espectros de FTIR.

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas mapeadas por EDX do suporte catalítico (resíduo) e dos catalisadores heterogêneos incorporados em 30,40 e 50%α-MoO_3/Res.

Tabela 1. Composição química das amostras.

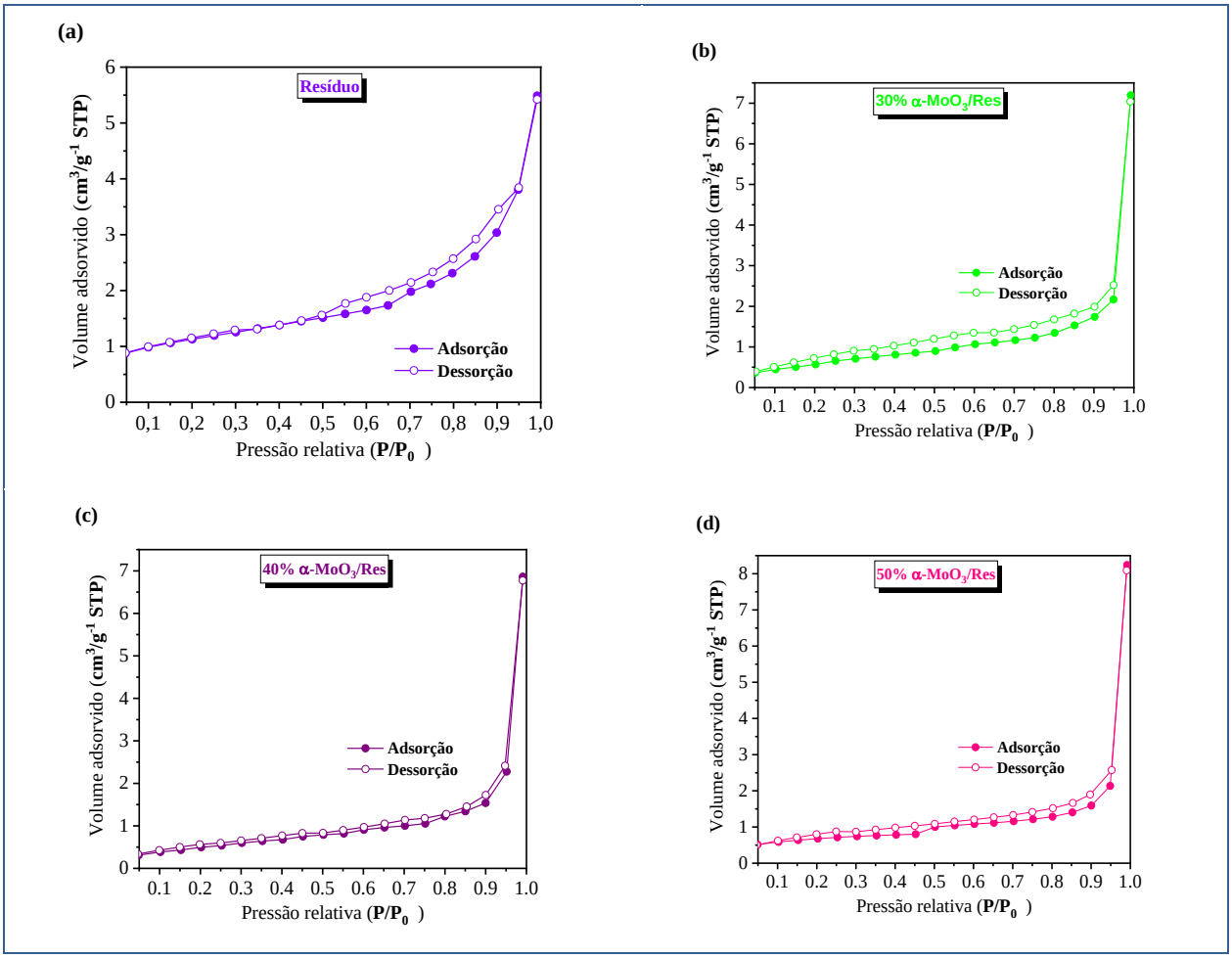
Amostras	MoO_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Outros (%)	Total (%)
Resíduo	---	48,2	17,8	14,0	6,40	13,6	100
30%α-MoO_3/Res	66,7	10,2	3,61	8,79	4,23	6,47	100
40%α-MoO_3/Res	81,2	6,50	3,28	5,39	2,81	0,82	100
50%α-MoO_3/Res	77,3	8,20	3,15	7,55	2,36	1,44	100

De acordo com os dados da Tabela 1, percebe-se que o suporte catalítico (resíduo) é constituído basicamente de dióxido de silício (SiO_2), trióxido de alumínio (Al_2O_3), trióxido de ferro (Fe_2O_3) e outros compostos como o óxido de cálcio (CaO) entre outros. Esses componentes são provenientes das estruturas cristalinas feldspato, mica, quartzo e ferro-*tschemarkite* identificadas no DRX. E, de forma geral, pode-se observar uma tendência de diminuição nos percentuais das composições químicas dos catalisadores heterogêneos suportados (30%α-MoO_3/Res, 40%α-MoO_3/Res e 50%α-MoO_3/Res), em relação aos componentes do suporte catalítico, como dióxido de silício, trióxido de alumínio, trióxido de ferro e óxido de cálcio. Essa diminuição é mais pronunciada à medida que as cargas de molibdênio nos resíduos aumentam. Portanto, essa tendência sugere uma influência significativa da presença dos Mo na composição dos materiais catalíticos, levando a uma redução na proporção dos elementos constituintes do suporte. E isso pode ser atribuído a interações químicas e físicas entre os Mo e os componentes do suporte catalítico, que resultam na reorganização das fases e na modificação das proporções dos elementos presentes.

5.4. ANÁLISE TEXTURA POR ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N_2 E MEDIDAS DE BET

A Figura 11(a-d) ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte catalítico (resíduo) e dos catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res, e as características texturais de cada amostra foram determinadas pelo método de *Brunauer-Emmette-Teller (BET)* (Tabela 2).

Figura 11. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2: **(a)** suporte catalítico (resíduo) e **(b-d)** catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res.



De acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976), as amostras apresentam perfis de isotermas do tipo IV, sugerindo a característica mesoporosa dos materiais, com raios de poros variando entre 10 e 250Å. Esse comportamento pode ser confirmado pelos resultados de raios de poros (R_p) apresentados na Tabela 2. Observa-se que todas as isotermas da Figura 11 apresentam uma inflexão relativa em (P/P_0) em aproximadamente 0,2, indicando o aparecimento da primeira monocamada adsorvida.

A histerese observada nas isotermas é um fenômeno associado à não simultaneidade ou incompreensão do processo de dessorção em relação à adsorção física, relacionado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Conforme a classificação da IUPAC, os catalisadores heterogêneos incorporados em 30, 40 e 50%α-MoO_3/Res exibem *loops* de histereses do tipo H3, indicando a presença de sistemas formados por agregados de partículas tipo placas.

Além disso, as medidas de BET (Tabela 2) revelaram valores relativamente baixos de áreas superficiais específicas (S_{BET}) tanto para o suporte catalítico (resíduo) de 3,87m^2/g, quanto para os catalisadores heterogêneos incorporados, com valores de 1,16, 1,91 e 1,15m^2/g, respectivamente. Nesse contexto, os menores valores de áreas superficiais específicas foram alcançados pelos catalisadores heterogêneos incorporados 30%α-MoO_3/Res e 50%α-MoO_3/Res, enquanto o maior valor foi obtido pelo catalisador heterogêneo incorporado em 40%α-MoO_3/Res. Tal variação pode ser explicada pela

quantidade e pelos diferentes locais de nucleação dos Mo após o tratamento térmico empregado. Esses resultados ressaltam a natureza única das características texturais do suporte catalítico (resíduo) e dos catalisadores heterogêneos incorporados obtidos nesse estudo.

Além disso, observou-se que o raio do poro tanto para o suporte catalítico quanto para os catalisadores heterogêneos incorporados apresentou sucinta variação, com valores em torno de 15,3 a 21,5Å, mantendo-se dentro da faixa mesoporosa. Com relação ao volume do poro apresentado pelas amostras, também houve pequena variação entre os valores de 0,005 a 0,010$cm^3.g^{-1}$. O tamanho e a forma dos poros são responsáveis pela eficiência da adsorção de gás N_2, o que se refletiu nas variações observadas nos valores de gás N_2 adsorvido (Figura 11(a-d)). As amostras apresentaram valores que variaram de 5,49cm^3/g^{-1} para o suporte catalítico (resíduo) a 8,24$cm^3.g^{-1}$ para o catalisador heterogêneo incorporado em 50%α-MoO_3/Res. Os demais catalisadores heterogêneos incorporados, 30%α-MoO_3/Res e 40% α-MoO_3/Res, apresentaram menores valores de gás N_2 adsorvido, de 6,86 e 7,20$cm^3.g^{-1}$.

Outro fator observado foi, quanto maior o diâmetro médio das partículas das amostras, menor a área superficial específica. Isso fica evidente quando se analisa os catalisadores heterogêneos incorporados. As amostras 30%α-MoO_3/Res e 50%α-MoO_3/Res foram as que apresentaram os maiores diâmetros médio de partículas, cujo valores foram de 2005nm e 1551nm. E quando comparados os diâmetros médios de partículas entre as amostras, suporte catalítico (resíduo) e o catalisador heterogêneo incorporado em 40%α-MoO_3/Res, nota-se que o catalisador com 40% de Mo apresentou maior diâmetro médio de partículas, medindo 878nm. E além disso, ele também exibiu a segunda maior área superficial específica.

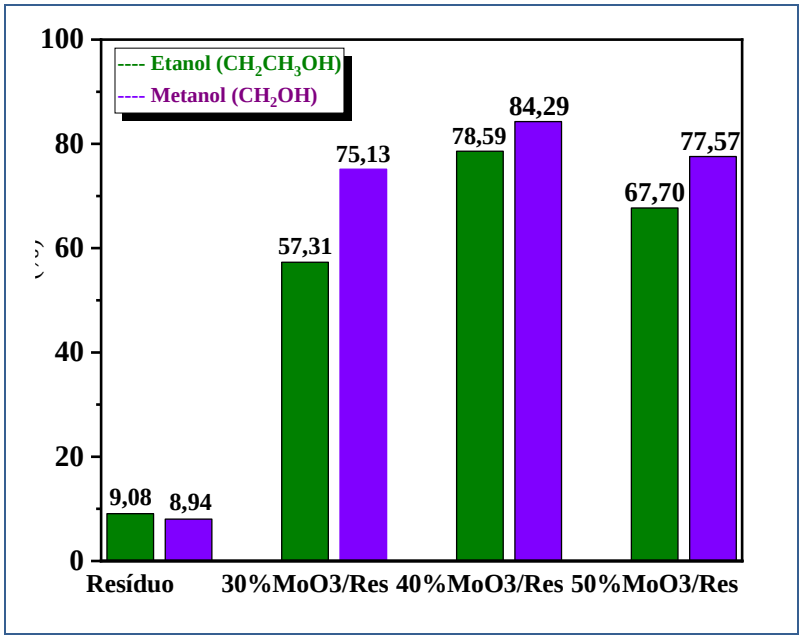
Tabela 2. Valores de area superficial específica (S_{BET}), raio de poro (Rp), volume de poro (Vp) e diâmetro médio de aglomerado de partícula (D_{BET}) das amostras.

Amostras	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Rp (Å)	Vp ($cm^3.g^{-1}$)	D_{BET} (nm)
Resíduo	3,87	21,5	0,008	518
30%α-MoO_3/Res	1,16	19,1	0,005	2005
40%α-MoO_3/Res	1,91	17,1	0,010	878
50%α-MoO_3/Res	1,15	15,3	0,006	1551

6. TESTES CATALÍTICOS

A Figura 12 ilustra os percentuais reacionais de conversões obtidos do óleo residual de fritura a partir das reações simultâneas de TES.

Figura 12. Gráfico dos valores de conversão em éster do biodiesel via rota etílica e metílica.



De acordo com os resultados de cromatografia gasosa CG dos biodieseis, observou-se que os experimentos realizados com o suporte catalítico (resíduo) sob as mesmas condições de reação culminaram em conversões de transesterificação/esterificação insignificantes. No entanto, ao aumentar a incorporação do Mo no suporte catalítico (resíduo) de 30% para 40%, houve um aumento nas taxas de conversões em ésteres de ácidos graxos. A conversão por etanólise saltou de 57,31% para 78,59%, enquanto na metanólise cresceu de 75,13% para 84,29%.

Por outro lado, ao elevar a dosagem de Mo no suporte catalítico de 40% para 50%, as taxas de conversões em ésteres de ácidos graxos diminuíram, atingindo 67,70% para ésteres etílicos e 77,57% para ésteres metílicos. Nesse contexto, a análise indica que o suporte catalítico incorporado com 40% de Mo exibiu, em ambas as rotas de síntese (etílica e metílica) as melhores atividades catalíticas. Este desempenho pode ser atribuído ao maior número de sítios ácidos de *Lewis* e *Brönsted-Lowry* do MoO_3 formados na superfície desse suporte após os processos de incorporação e calcinação, e aos distintos locais onde esses sítios foram nucleados. A distribuição diferenciada desses sítios também contribuiu para excepcional eficiência catalítica em comparação com os suportes catalíticos incorporado com 30% e 50% de Mo.

Portanto, os resultados destacam que uma incorporação ótima de 40% de Mo no suporte catalítico (resíduo) é crucial para maximizar a conversão de ácidos graxos em ésteres, devido à formação e distribuição eficaz dos sítios catalíticos ativos.

7. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que o método de reação de combustão mostrou-se altamente eficaz na obtenção da fase ativa (α-MoO_3) dos catalisadores heterogêneos incorporados em 30%α-MoO_3/Res, 40%α-MoO_3/Res e 50%α-MoO_3/Res. A eficácia foi comprovada por técnicas físico-químicas como DRX, FTIR

e MEV, que identificaram as fases, padrões de bandas, e morfologias característica dos materiais. As análises de EDX revelaram uma diminuição na predominância de dióxido de silício (SiO_2), trióxido de alumínio (Al_2O_3), trióxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de cálcio (CaO) nos catalisadores heterogêneos incorporados. O aumento da quantidade de Mo para 50% nas reações simultâneas de transesterificação/esterificação (TES) não melhorou o rendimento final em biodiesel, pois os rendimentos máximos de 78,59% e 84,29% foram alcançados pelo catalisador heterogêneo incorporado com 40% de Mo. Isso sugere que há uma quantidade ótima de Mo que maximiza a eficiência catalítica, e que exceder essa quantidade pode resultar em uma diminuição de atividade. Portanto, o catalisador com 40%α-MoO_3/Res mostrou-se o mais eficiente para produção de biodiesel, destacando importância de otimizar o percentual em massa desse catalisador em reações catalíticas. Esses resultados enfatizam a necessidade de um controle preciso na incorporação do Mo para desenvolver catalisadores heterogêneos de alto desempenho.

REFERÊNCIAS

[1] AGUIAR, L.L.; TONON, C.B.; NUNES, E.T.; BRAGA, A.C.A.; NEVES, M.A.; DAVID, J.A.O.; LAVIOLA, B.G.; RODRIGUES, E.V.; ALVES, A.A.; CONCEIÇÃO, L.D.H.C.S.; BRAGA, M.F.; JUNQUEIRA, N.T.V. Potencial Do Pinhão Manso E de Palmeiras Para A Diversificação De Matéria-Prima Na Produção De Biodiesel. Biodiesel No Brasil: Impulso Tecnológico. **V. 1,** Cap. 6, 2016.

[2] ALGIN H.M.**,** P. TURGUT, COTTON and Limestone Powder Wastes as Brick Material, Constr. Build. Mater. 22 (2008) 1074–1080. M. Galetakis**,** G. Alevizos, K. Leventakis, Evaluation of Fine Limestone Quarry Byproducts, For the Production of Building Elements – An Experimental Approach, **Constr. Build. Mater**. 26 (2012) 122–130.

[3] ALOTHMAN, Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials**. Materials,** 5(12), 2874-2902(2012).

[4] ANP**,** AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. Disponível em: http://legislacao.anp.gov.br. Acesso em 19/outubro/2023.application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Biomass and Bioenergy**, v.35, n.7, 2011(a), p.2787-2795.

[5] ARRUDA, A.P.; FRAGA, I.M.; SOUSA, D.D.A.; ITOKAGI, D.M.; PEREIRA, C.S.; PEREIRA, N.G. Planejamento Fatorial Para Otimização Das Condições Da Reação De Transesterificação Alcalina Do Óleo De Pequi (Caryocar Brasiliense Cambess). **Engevista,** v. 19, n. 1, 2017, p. 132-145.

[6] ATADASHI, I.; AROUA, M.; AZIZ, A.A.; SULAIMAN, N. The Effects of Catalysts in Biodiesel Production: A Review. **Journal Of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, 2013p. 14-26.

[7] AVELAR, F.; BIANCHI, M.L.; GONÇALVES, M.; MOTA, E.G. The Use of Piassava Fibers (Attalea Funifera) In the Preparation of Activated Carbon. Bioresour. **Technol**. 101, (2010), 4639–4645).

[8] BACARJI, E.; TOLEDO FILHO, R.D.; KOENDERS, E.A.B.; FIGUEIREDO, E.P.; LOPES, J.L.M.P. Sustainability Perspective of Marble and Granite Residues as Concrete Fillers. Constr. **Build. Mater**. 45, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.032, 2013.

[9] BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in Catalytic Production of Biodiesel from Various Feedstocks. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v.57, 2016(a), p.496-504, dez/fev,

[10] BEZERRA, F.; ALTINO, H.; SOARES, R. Oxidative Dehydration of Glycerol over Molybdenum- and Vanadium-Based Catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2018.

[11] BIODIESEL, **https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel** (Acesso em 19/outubro/2023).

[12] BOSE, S.; DAS, C. Preparation, Characterization, And Activity Of Û-Aluminasupported Molybdenum/Cobalt Catalyst for The Removal of Elemental Sulfur. **Applied Catalysis A: General,** v. 512, p. 15-26, 2016

[13] BOZINOVIC, N.; YUE, Y.; REN, Y.; TUR, M. Terabit-Scale Orbital Angular Momentum Mode Division Multiplexing in Fibers. **science**, v. 340, n. 6140, p. 1545-1548, 2013.

[14] CABELLO, M.; MEDINA, A.; ALCÂNTARA, R.; NASCIMENTO, F.; PÉREZ-VICENTE, C.; TIRADO, J.L. A Theoretical and Experimental Study of Hexagonal Molybdenum Trioxide as Dual-Ion Electrode for Rechargeable Magnesium Battery. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 831, p. 154795, 2020.

[15] CAMPOS, I.; VALENTE, L.P.V.; MATOS, E.; MARQUES, P.; FREIRE, F. Life-Cycle Assessment Of Animal Feed Ingredients: Poultry Fat, Poultry By-Product Meal Andhydrolyzed Feather Meal. **Journal of Cleaner Production**. v. 252, p. 119845,2020.

[16] CEBIN, C.F.S.; DA SILVA, T.A.; RASPE, D.T.; DA SILVA C. Esterificação Heterogênea De Ácidos Graxos Livres Em Óleos Residuais De Fritura Heterogeneous Esterification Of Free Fatty Acids In Waste Frying Oils. **AMBIÊNCIA**, v. 8, n. 3, 2012 p. 901-908.

[17] CHANDAR, N.R.; AGILAN, S.; MUTHUKUMARASAMY, N.; THANGARASU, R. An Enhanced Photocatalytic Performance Based on MoO_3 and Zn Doped MoO_3 Nano Structures. **Journal of Ovonic Research**, v. 15, n. 5, p. 287-299, 2019.**China**. Biomass Bioenergy 83, 224–232.

[18] CHEN, C.; CAI, L.; ZHANG, L.; FU, W.; HONG, Y.; GAO, X.; JIANG, Y.; LI, L.; YAN, X.; WU, G. Transesterification of Rice Bran Oil to Biodiesel Using Mesoporous Nabeta Zeolite-Supported Molybdenum catalyst: Experimental and kinetic studies. Chemical **Engineering Journal**, v.382, 2020b, p.122839.

[19] CHEN, D.; LIU, M.; YIN, L.; LI, T.; YANG, Z.; LI, X.; FAN, B.; WANG, H.; ZHANG, R.; LI Z.; XU, H.; LU, H.; YANG, D.; SUN, J.; GAO, L. Single-Crystalline MoO_3 Nanoplates: Topochemical Synthesis and Enhanced Ethanol-Sensing Performance. **Journal materials Chemistry**, v. 21, n.25, 2011a, p.9332-9342.

[20] CHEN, M.; HE, T.; ZHAO, Y. Review of Femtosecond Laser Machining Technologies for Optical Fiber Microstructures Fabrication. **Optics & Laser Technology** 147, 2022.

[21] CHITHAMBARARAJ, A.; BHAGYA MATHI, D.; RAJESWARI YOGAMALAR, N.; CHANDRA BOSE, A. Structural Evolution and Phase Transition Of $[NH_4]6Mo_7O_{24}.4H_2O$ To 2d Layered MoO_3–X. **Materials Research Express**, v. 2, n. 5, 2015, p. 004-055.

[22] CUI, Y.; ZHAO, Y.; CHEN, H.; WEI, K.; NI, S.; CUI, Y.; SHI, S**.** First-Principles Study Of MoO_3/Graphene Composite As Cathode Material For High-Performance Lithium-Ion Batteries. **Applied Surface Science,** v. 433, 2018, p. 1083-1093.

[23] DANTAS J. Síntese E Avaliação Do Desempenho De Catalisadores A Base De Ferritas Ni-Zn Dopada Com Cobre Na Reação De Transesterificação De Óleo Vegetal Em Biodiesel. 2012. 127f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). **Universiade Federal de Campina Grande**, 2012.

[24] DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D.R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Biodiesel Production Evaluating the Use and Reuse of Magnetic Nanocatalyst $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Synthesized in Pilot-Scale. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, 2020, p. 3026-3042.

[25] DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A.; CORNEJO, D.; COSTA, A.C.F.M. Magnetic Nanocatalysts of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Doped with Cu and Performance Evaluation in Transesterification Reaction for Biodiesel Production. **Fuel**, v. 191, 2017, p. 463-471.

[26] DEBECKER, D.P.; STOYANOVA, M.; RODEMERCK, U.; GAIGNEAUX, E.M. Preparation of MoO_3/SiO_2–Al_2O_3 Metathesis Catalysts Via Wet Impregnation with Different Mo Precursors. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 340, 2011, p. 65- 76, 2011.

[27] DUPONT, J.; SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P. Catalytic Production of Biodiesel and Diesel-Like Hydrocarbons from Triglycerides. **Energy & Environmental Science**, v. 2, 2009, p. 1258-1265

[28] ELLEFSON, C.A.; MARIN-FLORES, O.; HA S.; NORTON, M.G, Synthesis and Applications of Molybdenum (IV) Oxide. **J. Mater. Sci**. 47, (2012), 2057–2071 https://doi.org/10.1007/s10853-011-5918-5.

[29] FARIAS, A.F.F.; DE ARAÚJO, D.T.; SILVA, A.L.; LEAL, E.; PACHECO, J.G.; SILVA, M.R.; KIMINAMI, R.H.; COSTA, A.C.F.M. Evaluation of The Catalytic Effect of ZnO as A Secondary Phase In The $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ System And Of The Stirring Mechanism On Biodiesel Production Reaction. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 6, 2020, p. 5788- 5799.

[30] GADAMSETTI, S.; MATHANGI, N.; HUSSAIN, S.; KUMAR, VELISOJU, V.; CHARY, K.V.R. Vapor Phase Esterification of Levulinic Acid Catalzed B Γ -Al_2O_3 Supported Molybdenum Phosphate Catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 451, 2018, p. 192-199.

[31] GANGARAJU, V.; BHARGAVI, D.; RANGAPPA, D. Synthesis and Characterization of α-MoO_3/RGO Composite as Anode Material for Li-Ion Batteries Using Spray Drying Combustion. Materials Today: **Proceedings**, v. 4, n. 11, 2017, p. 12328-12332.

[32] GONÇALVES, M.A.; MARES, E.K.L.; ZAMIAN, J.R.; FILHO, G.N.R.; DA CONCEIÇÃO, L.R.V. Statistical Optimization of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Magnetic Acid Heterogeneous Catalyst MoO_3/$Srfe_2O_4$. **Fuel**, v. 304, 2021, p. 121463.

[33] HU, N.; NING, P.; HE, L.; GUAN, Q.; SHI, Y.; MIAO, R. Near-Room Temperature Transesterification Over Bifunctional Cuno-Bs/SBA-15 Catalyst for Biodiesel Production. **Energia renovável,** v.170, 2021, p.1-11.

[34] JAIN, S.; ADIGA, K.; VERNEKER, V.P. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. **Combustion and flame**, v. 40, 1981, p. 71-79.

[35] KEVIN, V.A.; GOVIND, A.; IBRAHIM, A.S.; SEKHAR, K.C**.** Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Mixed Phase MoO_3 Thin Film Deposited by Spray Technique. **AIP Conference Proceedings** 2082, v. 2082, 2019, p. 040003.

[36] KITANO, T.; OKAZAKI, S.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Brønsted Acid Generation of Alumina-Supported Molybdenum Oxide Calcined at High Temperatures: Characterization by Acid-Catalyzed Reactions and Spectroscopic Methods. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.371, 2013, p.21-28, 2013.

[37] LEE, A.F.; BENNETT, J.A.; MANAYIL, J.C.; WILSON, K. Heterogeneous Catalysis for Sustainable Biodiesel Production Via Esterification and Transesterification. **Chemical Society Reviews**, V. 43, N. 22, 2014, P. 7887-7916.

[38] LI, B.; SONG, H.Y.; DENG, Z.P.; HUO, L.H.; GAO, S. Novel Sensitive Amperometric Hydrogen Peroxide Sensor Using Layered Hierarchical Porous A-MoO_3 and Go Modified Glass Carbon Electrode. **Sensors And Actuators B: Chemical,** V.288, P.641-648, 2019(D).

[39] LI, B.Q.; GUO, Y.P.; FANG, J. Effect of Crystallization Temperature on Glass-Ceramics Derived from Tailings Waste. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol 838 2020.

[40] LI, G.; DIAO, Z.; NA, J.; WANG, L**.** Exploring Suitable ZSM-5/MCM-41 Zeolites for Catalytic Cracking Of N-Dodecane: Effect of Initial Particle Size and Si/Al Ratio. **Resources and Environmental Engineering,** v.23, p.1655-1661, 2015(c).

[41] LI, H.; HE, S.; MA, K.; WU, Q.; JIAO, Q.; SUN, K. Micro-Mesoporous Composite Molecular Sieves H-Zsm-5/Mcm-41 For Methanol Dehydration to Dimethyl Ether: Effect of SiO_2/Al_2O_3 Ratio In H-Zsm-5. **Applied Catalysis a General,** P. 152-159, 2013(B).

[42] LI, R.; XUE, T.; LI, Z.; WANG, Q. Hierarchical Structure ZSM-5/SBA-15 Composite with Improved Hydrophobicity for Adsorption-Desorption Behavior of Toluene. Chemical **Engineering Journal,** V.392, N.15, P.124861, 2020 (E).

[43] LI, Y.; QIU, F.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P. Preparation, Characterization and Application of Heterogeneous Solid Base Catalyst for Biodiesel Production from Soybean Oil. **Biomass And Bioenergy**, V.35, N.7, P.2787-2795, 2011(A).

[44] LIMA, A.C.; HACHEMANE, K.; RIBEIRO, A.E.; QUEIROZ, A.; GOMES, M.C.S.; BRITO, P. Evaluation and Kinetic Study of Alkaline Ionic Liquid for Biodiesel Production Through Transesterification of Sunflower Oil. **Fuel**, V. 324, P. 124586, 2022.

[45] LIMA, E.G.; BARBOSA, T.L.A.; VASCONCELOS, P.N.M.; RODRIGUES, M.G.F. Comparação De Catalisadores (Vd E MoO_3/Vd) Na Transesterificação Do Óleo De Soja Para Produção De Biodiesel. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, V. 5, N. 2, P. 0158-0167, 2019.

[46] LIMA, S.C.L.; COSTA, L.C.B.; DEFEVERI, K.; CARVALHO, J.M.F. Study On Assessment of Pozzolanic Activity: **Slate Cutting Waste, ACI Mater**. J. 117 (3) (2020) 3–10, https://doi.org/10.14359/51724611.

[47] MA, X.; KIU, F.; HELIAN, Y.; LI, C.; WU, Z.; LI, H.; CHU, H.; WANG, Y.; WANG, Y.; LU, W.; GUO, M.; YU, M.; ZHOU, S**.** Current Application of Mofs Based Heterogeneous Catalysts in Catalyzing

Transesterification/Esterification for Biodiesel Production: **A Review Energy Conversion and Management**, V.229, P.113760, 2021(A).

[48] MA, Y.; XU, T.; ZHANG, X.; FEI, Z.; ZHANG, H.; XU, H.; MA, Y. Manganeses Bridge of Mercury and Oxygen for Elemental Mercury Capture from Industrial Flue Gas in Layered Mn/MCM-22 Zeolite. **Fuel,** v.283, p.118973, 2021(b).

[49] MALEKI, A.; MAHVI, A.H.; EBRAHIMI, R.; ZANDSALIMI, Y. Study of Photochemical and Sonochemical Processes Efciency for Degradation of Dyes in Aqueous Solution. **Korean Journal Chemical Engenieering.** 27(6), (2010), 1805-1810.

[50] MANSIR, N.; TEO, S.H.; IBRAHIM, M.L.; HIN, T.Y.Y. Synthesis and Application of Waste Egg Shell Derived Cao Supported W-Mo Mixed Oxide Catalysts for FAME Production from Waste Cooking Oil: Effect of Stoichiometry. **Energy Conversion and Management**, v. 151, p. 216-226, 2017.

[51] MASHAKY, A.O.; EL-KALIOUBY, B.; SHALABY, B.N.; EL-GOHARY, A.M.; RASHWAN, M.A. Effects of Marble Sludge Incorporation on The Properties of Cement Composites and Concrete Paving Blocks, **J. Clean. Prod. 112** (1) (2015) 731–741, https://doi.org/ 10.1016/j.jclepro.2015.07.023.

[52] MOHEBBI, S.; ROSTAMIZADEH, M.; KAHFOROUSHAN, D**.** Effect of Molybdenum Promoter on Performance of High Silica MoO_3/B-ZSM-5 Nanocatalyst in Biodiesel Production. **Fuel**, V. 266, 2020.

[53] MOREIRA, J.M.S.; MANHÃES, J.P.V.T.; HOLANDA, J.N.F**.** Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha. **Ceramic,** Set 2005, vol.51, no.319, p.180-186.

[54] MOURA, J.V.B.; SILVEIRA, J.V.; FILHO, J.G.D.; SOUZA FILHO, A.G, LUZ, C.L.; FREIRE, P.T.C. Temperature-Induced Phase Transition in h-MoO_3: Stability Loss Mechanism Uncovered by Raman Spectroscopy and DFT Calculations. **Vibrational Spectroscopy,** v. 98, p. 98-104, 2018.

[55] MURTA, A.; FREITAS, M. Análise Da Viabilidade De Produção De Biodiesel De Óleo Residual De Fritura Na Marinha. **Sustainable Business International Journal**. https://doi.org/10.22409/SBIJOUNAL2012.I15.A10195, 2012.

[56] NAVAJAS, A.; REYERO, I.; BARRERA, E.J.; SARRIA, F.R.; LLORCA, J.; GANDIA, L.M. Catalytic Performance of Bulk and Al_2O_3 -Supported Molybdenum Oxide for The Production of Biodiesel from Oil with High Free Fatty Acids Content. **Catalysts**, V. 10, N. 2, 2020.

[57] NEVES, T.J.; HARDER, M.N. C. Diesel Verde: A Nova Era Dos Biocombustíveis Em Uma Revisão. **Bioenergia Em Revista: Diálogos**, V. 11, N. 2, 2021.

[58] NOBRE, J.R.C.; CASTRO, J.P.; MOTTA, J.P.; BIANCHI, M.L.; TRUGILHO, P.F.; BORGES, W.M.S.; MOULIN, J.C**.** Production of activated Waste Biomass Valor 1 3 carbon from the wood residue of the Amazon region. **Sci. For.** 43:895–906 (2015) 23.

[59] OLIVEIRA, C.J.; TELEKEN, J.G.; ALVES, H.J**.** Catalytic Efficiency Of The Eggshell Calcined And Enriched With Glycerin In The Synthesis Of Biodiesel From Frying Residual Oil. **Environ Sci Pollut Res Int**, V. 27, N. 15, P. 17878-17890, 2020.

[60] PADILHA, A.F. Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades. **https://old.foundrygate.com/upload/artigos/Materiais%20de%20Engenharia.pdf**: Hemus, 1997.

[61] PAES, A.; ALEXANDRE, J.; XAVIER, G.; MONTEIRO, S.; AZEVEDO, A. Análise De Viabilidade De Desenvolvimento De Argamassas Com Resíduos De Rochas Ornamentais Para Aplicação De Revestimento Por Projeção Mecanizada**. Sustentabilidade**. **https://Doi.Org/10.3390/Su14095101,** (2022).

[62] PARAGUAY-DELGADO, F.; DUARTE, M.E.M.; KALU, O.; ESTRADA, IA.; LEMUS I.A.; LARDIZÁBAL, G.D. H-MoO3 Phase Transformation By Four Thermal Analysis Techniques. **Journal Of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 140, N. 2, P. 735-741, 2019.

[63] PEREIRA, C.O.; PORTILHO, M.F.; HENRIQUES, C.A.; ZOTIN, F.M. $SnSO_4$ as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. **Journal Of the Brazilian Chemical Society**, V. 25, P. 2409-2416, 2014.

[64] PETROBRAS. https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/diesel-renovavel-traz-maisqualidade-competicao-e-sustentabilidade-para-o-segmento-de-biocombustiveis-nobrasil. Acesso em: 15/julho/2021.

[65] PINTO, B.F.; GARCIA, M.A.S.; COSTA, J.C.S.; MOURA, C.V.R.; ABREU, W.C.; MOURA, E.M. Effect of Calcination Temperature on The Application of Molybdenum Trioxide Acid Catalyst: Screening of Substrates for Biodiesel Production. **Fuel**, V. 239, P. 290-296, 2019.

[66] POUSA, G.P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and Policy of Biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

[67] QUESADA, E.M.; VILLAQUIRÁN-CAICEDO, M.A.; GUTIÉRREZ, R.M. New Glass-Ceramic from Ternary–Quaternary Mixtures Based on Colombian Industrial Wastes: Blast Furnace Slag, Cupper Slag, Fly Ash and Glass Cullet. **Boletín de la Sociedad Espanõla de Cerámica y Vidrio,** Vol 61, pads 284-299, 2022.

[68] RAMOS, L.P.; KOTHE, V.; OLIVEIRA C.M.; WYPYCH, A.M.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias De Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual De Química**, V. 9, P. 317-369, 2017.

[69] REDDY, L.P.B.; RAJPRAKASH, H.G.; RAVIKIRAN, Y**.** Synthesis Of A-MoO_3 Nanorods by Sol Gel Systhesis and to Investigate Its Room Temperature Humidity Sensing Properties. Aip **Conference Proceedings,** V. 2142, P. 070022, 2019.

[70] RODRIGUES, J.; SUAREZ, P.; GHESTI, G.; IHA, O.; REIS, I.; LAVICH, R. Case Study: Plant Design to Obtain A Diesel-Like Fuel From Soybean Oil Cracking For Decentralised Energ Generation To Brazilian Isolated Communities. **International Journal of Sustainable Engineering**, V. 14, N. 6, P. 1800-1808, 2021.

[71] SADEK, D.M.; EL-ATTAR, M.M.; ALI, HA. Reusing of Marble and Granite Powders in Self-Compacting Concrete for Sustainable Development, **J. Clean. Prod**. 121 (2016) 19–32, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.044.

[72] SALES, H.B.; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; SOUZA, J.J.N.; FERREIRA, J.M.; CHANTELLE, L.; OLIVEIRA, A.L.M.; LIRA, H.D.L. Development of Sustainable Heterogeneous Catalysts for The Photocatalytic Treatment of Effluents. **Sustainability**, V. 12, N. 18, P. 7393, 2020.

[73] SALIGEDO, T.S.; MULETA, G.G.; TSEGA, T.W.; TADELE, K.T, Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Eichhornia Crassipes Leaf Extract, its antibacterial and photocatalytic activities. **Curr. Nanomater**. 8, 58–68 (2023).

[74] SANGEETHA, D.N.; BHAT, D.K.; SELVAKUMAR, M. H-MoO_3/Activated Carbon Nanocomposites for Electrochemical Applications. Ionics, V. 25, N. 2, P. 07-616, 2019.

[75] SANTOS, M.X.; SILVA, J.G.F. Aproveitamento Do Óleo Residual De Fritura Na Produção De Biodiesel Utilization Of Residual Frying Oil In Biodiesel Production**. Vol 33 n. 1 2016**.

[76] SANTOS, V.S.; BRAINER, N.S.; PRYSTON, D.B.A.; AVELINO, D.O.S.; DORNELAS, C.B.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P. Study Of Neat and Mixed Sn (Iv) And Mo (Vi) Oxides for Transesterification and Esterification: Influence of The Substrate on Leaching. **Catalysis Letters**, V. 149, N. 11, P. 3132-3137, 2019.

[77] SCHONS, J.I.; FIORI, K.P.; RIBEIRO, E.B.; ANDRIGHETTI, C.R.; NOGUEIRA, R.; VALLADÃO, D.M.S**.** Extração Assistida Por Ultrassom E Caracterização Do Óleo Da Castanha-Do-Brasil (Bertholletia Excelsa Hbk). **Interciencia**, V. 42, N. 9, P. 586-590, 2017.

[78] SHADIDI, B.; ALIZADE, H.H.A.; NAJAFI, G. Performance and Exergy Analysis of a Diesel Engine Run n Poetrodiesel and Biodiesel Blends Containing Mixed CeO_2 and MoO_3 Nanocatalyst. **Biofuels**, p. 1-7, 2020.

[79] SILVA, A.L.; FARIAS, A.A.F.; COSTA, A.C.F.M. Avaliação Do Tratamento Térmico No Catalisador Magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ E Sua Atividade Catalítica Na Produção De Biodiesel Por Transesterificação E Esterificação Simultânea Do Óleo De Fritura**. Cerâmica**, V. 65, N. 373, P. 13-27, 2019.

[80] SILVA, A.L.; FARIAS, A.F.F.; PONTES, J.R.M.; RODRIGUES, A.M.; COSTA, A.C.F.D.M. Synthesis of The Zno- $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ -Fe_2O_3 Magnetic Catalyst In Pilot-Scale By Combustion Reaction And Its Application On The Biodiesel Production Process From Oil Residual. **Arabian Journal of Chemistry**, V. 13, N. 11, P. 7665-7679, 2020.

[81] SILVA, A.L.; LUNA, C.B.B.; FARIAS, A.F.F.; MEDEIROS, S.A.S.L.; MENEGHETTI, S.M.P.; RODRIGUES, A.M.; COSTA, A.C.F.M. From Disposal to Reuse: Production of Sustainable Fatty Acid Alkyl Esters Derived from Residual Oil Using A Biphasic Magnetic Catalyst. **Sustainability**, V. 12, N. 23, 2020.

[82] SILVA, C.; SILVA, C.; MATOS, J. Síntese, Caracterização E Aplicação Do Trióxido De Molibdênio Na Fotocatálise De Efluente Têxtil Sintético. **Cerâmica**, V. 64, N. 371, P. 454-465, 2018.

[83] SILVA, S.P.; RODRIGUES, J.B.; NETO, J.E.S.; MORAIS, C.S. Uma Abordagem Do Tema Biodiesel No Ensino Médio Utilizando Uma Situação-Problema. **Revista Dynamis**, V. 21, N. 1, P. 44-61, 2015.

[84] SYED, A.M.; ELGORBAN, A.H.; BAHKALI, R.; ESWARAMOORTHY, M.; VERMA, R.S.; VARMA, B.J.; JANANI, B.J. Highly-Impressive Performances of Novel $NiCo_2O_4/Bi_2O_3/Ag_2ZrO_3$ Nanocomposites In Photocatalysis System, Removal Pathway, Toxicity Estimation, And Antibacterial Activities. J. Taiwan. Inst. **Chem. Eng**. 149, (2023), 105004.

[85] UBRARIO**, https://ubrabio.com.br/2018/10/29/brasil-ganha-cronograma-para-evolucao-do-biodiesel/** (Acesso 19-outubro-2023).

[86] VIOMAR, A. Estudo das variáveis da produção de biodiesel. Dissertação (Mestre em Bioenergia), **Departamento de Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste – Guarapuava, 2013**.

[87] VITÓ, C.; VIEIRA, H.; FERRAREZ, A.; ALMEIDA, C.; SILVA, F.; MATOS, W.; SOUZA, M. Conteúdo Inorgânico De Resíduos De Pó De Rocha Do Noroeste Do Rio De Janeiro, Brasil: Há Riscos Ambientais Decorrentes De Seu Uso Como Fertilizante Natural. Monitoramento E Avaliação Ambiental, 192, 1-9, (2020), **https://doi.org/10.1007/s10661-020-08348-5**.

[88] WANG, B.; ANG, E.H.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; GENG, H.; YE, M.; LI, C.C. Interlayer Engineering of Molybdenum Trioxide toward High-Capacity and Stable Sodium Ion Half/Full Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 28, p. 2001708, 2020.

[89] WANG, J.; DONG, S.; YU, C.; HAN, X.; GUO, J.; SUN, J. An Efficient MoO_3 Catalyst For In-Practical Degradation Of Dye Wastewater Under Room Conditions. **Catalysis Communications,** V. 92, P. 100-104, 2017.

[90] WANG, Q.; WENLEI, X.; GUO, L. Molybdenum And Zirconium Oxides Supported On Kit-6 Silica: A Recyclable Composite Catalyst for One–Pot Biodiesel Production From Simulated Low-Quality Oils. **Renewable Energy**, v. 187, p. 907-922, 2022.

[91] XIE, W.; HAN, Y.; WANG, H. Magnetic Fe_3O_4/MCM-41 Composite-Supported Sodium Silicate as Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Renewable Energy**, v. 125, p. 675-681, 2018.

[92] XIE, W.; ZHAO, L. Heterogeneous Cao–MoO_3–SBA-15 Catalysts for Biodiesel Production From Soybean Oil. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 34-42, 2014.

[93] XU, K.; LIAO N.; XUE, W.; ZHOU, H. First Principles Investigation on MoO_3 as Room Temperature and High Temperature Hydrogen Gas Sensor. International Journal of Hydrogen. **Energy**, v. 45, n. 15, p. 9252-9259, 2020.

[94] YANG, Z.; LIN, Q.; LU, S.; HE, Y.; LIAO, G.; KE, Y. Effect of CaO/SiO_2 Ratio on The Preparation and Crystallization of Glass-Ceramics from Copper Slag, **Ceram**. Int. 40 (5) (2014) 7297–7305.

[95] YAO, X.; BAHRALULOOM, Y.J.; JAWAD, S.F.; ABDTAWFEEQ, T.H.; AL-JANABI, D.R.; AHMAD, N.; ALSHEHRI, A.M.; HADRAWI, S.K.; AL-TAEE, M.M.; RIADI, Y. Multipurpose Properties The Z-Scheme Dimanganese Copper Oxide/Cadmium Sulfde Nanocomposites for Photo-Or Photoelectro-Catalytic, Antibacterial Applications, And Thiamine Detection Process. J. Photochem. **Photobiol**. A 436, 114374 (2023).

[96] YASAR, F. Comparision of Fuel Properties of Biodiesel Fuels Produced From Different Oils To Determine The Most Suitable Feed Stock Type. **Fuel**, v.264, p. 116817, 2020.

[97] YU, W.; ZHU, J.; QI, L.; SUN, C.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. Surface Structure and Catalytic Properties Of MoO_3/CeO_2 and $CuO/MoO_3/CeO_2$. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 364, p. 435 - 442, 2011.

[98] ZACHARIAS, M.A. Síntese, Caracterização E Estudos De Precursores E De Óxidos De Molibdênio E De Tungstênio. Tese (Doutorado em Química), **Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho'** – Araraquara, 2000.

[99] ZHANG, H.; WANG, G.; DAI, G.; XU, X. Sandwich-Like SnO_2/MoO_3–X Prepared By Electrostatic Self-Assembly For High-Performance Photocatalysis. **Research On Chemical Intermediates**, v. 45, n. 4, p. 2369-2381, 2019.

[100] ZHANG, Y.; DUAN, L.; ESMAELLI, H.A. Review On Biodiesel Production Using Various Heterogeneous Nanocatalysts: Operation Mecanismos And Performances. **Biomass And Bioenergy**, v. 158, p.106356, 2022 (c).

[101] ZHAO, C.; Lv, P.; YANG, L.; XING, S.; LUO, W.; WANG, Z**.** Biodiesel Synthesis Over Biochar-Based Catalyst From Biomass Waste Pomelo Peel. **Energy Conversion.Energy Conversion and Managent**, vol 160 pags, 477-485, 2018.

[102] ZHAO, C.L.V.P.; YANG, L.; XING, S.; LUO, W.; WANG, Z. Biodiesel Synthesis Over Biochar-Based Catalyst From Biomass Waste Pomelo Peel. **Energy Conversion Management**, v.160, 0.477-485, 2018(c).

[103] ZHAO, W.; LIU, X.; YANG, X.; LIU, C.; QIAN, X.; SUN, T.; CHANG, W.; ZHANG, J.; CHEN, Z. Synthesis Of Novel 1T/2H-MoS_2 From MoO_3 Nanowires With Enhanced Photocatalytic Performance. **Nanomaterials (Basel)**, v. 10, n. 6, 2020.

Capítulo 7

Hidroxiapatita como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel

Renata Nazaré Vilas-Bôas
Lindoval Domiciano Fernandes
Marisa Fernandes Mendes

Resumo: A produção de biodiesel por meio de reações de transesterificação/esterificação depende de catalisadores adequados para acelerar as reações químicas. Como tal, o desenvolvimento de novos catalisadores tem sido buscado nas últimas décadas para encontrar materiais que possam melhorar os rendimentos de ésteres alquílicos de ácidos graxos. Uma variedade de famílias sólidas tem sido usada como catalisadores eficientes para a produção de biodiesel. Contudo, o objetivo principal desta revisão foi fornecer insights de um catalisador pouco utilizado na produção de biodiesel, como a Hidroxiapatita (HAP), catalisador de base sólida altamente eficiente com alta seletividade e reatividade. Para atingir esse objetivo, apresentou-se uma visão geral dos pontos fortes e fracos das rotas sintéticas que foram aplicadas à síntese da HAP com a descrição das principais propriedades estruturais da HAP responsáveis pela sua reatividade. As aplicações significativas da HAP como um catalisador heterogêneo na produção de biodiesel foram descritas com ênfase em seu desempenho, estabilidade e reutilização. Várias descobertas mais recentes, bem como os desafios relativos ao uso de HAP foram mencionados, o que apresentou uma visão prospectiva no desenvolvimento de catalisadores derivados de HAP com suas aplicações em biocombustíveis no futuro.

Palavras-chave: Biodiesel. Catálise heterogênea. Hidroxiapatita. Sustentabilidade.

1. INTRODUÇÃO

A catálise heterogênea é essencial à química industrial e sem ela a sociedade tecnológica existente seria totalmente diferente (Satterfield, 2000), visto que vários processos na indústria química envolvem a catálise. Mais de 90% do petróleo e do gás molecular utilizam catalisadores nas refinarias, gerando combustíveis e um grande número de intermediários químicos. Além disso, a catálise heterogênea está conectada a muitos outros processos industriais, que vão desde a química inorgânica para a síntese de produtos químicos finos e medicamentos, tratamento ambiental de emissões e descargas de poluição, etc. (Plantard *et al*., 2012; Fihri *et al*., 2017). Desta forma, o estudo da catálise heterogênea requer uma boa compreensão de catalisadores sólidos e de sua preparação, caracterização, seletividade e cinética (Corma, 1997). No ano de 2010, o valor anual de mercado dos catalisadores sólidos foi de aproximadamente 29 bilhões de dólares (Market Report, 2010). Além das considerações econômicas, outra razão principal para o desenvolvimento da catálise heterogênea é seu impacto ecológico (Sheldon, 2012). Contudo, os fabricantes atuais estão tendo que se adaptar às legislações cada vez mais rigorosas para desenvolver processos manufaturados que liberam uma quantidade mínima possível de resíduos. Nesse contexto, o uso de reações catalíticas mais limpas pode levar a uma redução significativa de poluição química tóxica, reduzindo a formação de subprodutos (Fihri *et al*., 2017; Dunn, 2012). Mais ainda, atualmente está bem conhecido que o catalisador heterogêneo deve possuir três características: alta atividade, alta seletividade e alta estabilidade. Assim, o desenvolvimento de uma nova geração de catalisadores sólidos é tema de crescente interesse na fabricação de manufaturados de químicos finos, operações de refinaria e bioenergia (Perego & Millini, 2013). Nos últimos anos, o projeto de materiais com uma porosidade controlada tem despertado grande interesse devido às suas amplas aplicações em diversos campos, especialmente a catálise heterogênea (Serrano *et al*., 2013). Esses estudos forneceram um impulso para a busca de um novo catalisador de base sólida altamente eficiente com alta seletividade e reatividade. Atualmente, diversos catalisadores sólidos básicos já foram relatados, principalmente a terra alcalina, oxido metal de transição, argilas (como bentonina e hidrotalcitas), resinas de troca aniônica, etc. (Chen *et al.*, 2015). No entanto, apenas alguns desses catalisadores estão sendo usados em escala comercial devido ao custo de síntese do catalisador (Kiss *et al.,* 2010).

Desta forma, a hidroxiapatita (HAP) é um catalisador que pode atender às necessidades acima mencionadas. A hidroxiapatita (HAP) é um composto à base de fosfato de cálcio com a fórmula química $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ que contém íons cálcio (Ca^{2+}), ortofosfato (PO_4^{3-}) e hidroxila (OH^-) (Yook *et al*., 2023). A palavra "hidroxiapatita" é derivada das palavras "hidroxi", indicando a presença de um grupo hidroxila, e "apatita", que se refere ao mineral fosfato. O fosfato de cálcio é um mineral abundante sintetizado naturalmente no corpo humano (Legeros, 2008), possuindo excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e biorreatividade (Dorozhkin & Epple, 2002), levando à ampla aplicação em biomedicamentos (Eliaz & Metoki, 2017), engenharia de alimentos (Lenton *et al*., 2015), recuperação ambiental (Xu *et al*., 2017), produtos farmacêuticos (Trofimov *et al*., 2018), nutrição de plantas (Taskin *et al*., 2018) e catálise (Minh, 2022). Em comparação com outros compostos de fosfato de cálcio, o HAP cristaliza em um mineral duro devido à sua baixa solubilidade em água (Eliaz & Metoki, 2017), o que explica porque tecidos corporais de alta resistência, como ossos (Murugan & Ramakrishna, 2005) e dentes (De Menezes Oliveira et al., 2010), compreendem o HAP (cerca de 60-65% de massa óssea e 90% do esmalte dentário). A principal aplicação do

HAP é um material de revestimento para dispositivos médicos e órgãos artificiais, como implantes dentários, uma vez que não é tóxico nem imunogênico, ambos atribuídos à sua excelente biocompatibilidade (Harun et al., 2018).

A composição complexa do HAP resulta na presença de um grande número de diferentes sítios ativos na superfície, levando a uma ampla gama de aplicações catalíticas (Fihri *et al*., 2017). Sua propriedade anfotérica (presença de sítios ácidos e básicos) na superfície, por exemplo, permite que seja um catalisador bifuncional (Ho *et al*., 2016). Além disso, controlar a razão molar Ca/P (Ca^{2+}/ PO_4^{3-}) na faixa de 1,50–1,80 induz um desequilíbrio elétrico e altera a composição iônica da superfície, alterando assim as propriedades da superfície do HAP (Ishikawa *et al*., 2000). O grande número de morfologias disponíveis produzidas através de vários métodos sintéticos permite a modificação de sítios ativos para melhorar a atividade catalítica da HAP para reações específicas (Mukherjee *et al*., 2022). Em particular, o HAP com estrutura de nanopartículas (NP) possui alta estabilidade térmica e área superficial devido à sua alta estabilidade estrutural, o que o torna benéfico para aplicações catalíticas. Além disso, o HAP tem alta troca iônica, de modo que cada íon que constitui o HAP pode ser facilmente substituído por outro (Yilmaz *et al*., 2019). Por exemplo, Ca^{2+} pode ser substituído por Mg^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Eu^{3+}, Al^{3+}, Ag^{+}, Co^{2+} ou Ni^{+}; PO_4^{3-} é intercambiável com SiO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SO_4^{3-}, MnO_4^{3-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{3-}, CO_3^{2-} ou HPO_4^{2-}; e OH^{-} pode ser substituído por F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}, S^{2-}, O^{2-} ou CO_3^{2-}. Essas HAPs modificadas têm propriedades de superfície e atividade catalítica diferentes em comparação com as HAP originais (Yook *et al*., 2023; Li *et al*., 2017). Contudo, os catalisadores HAP foram reconhecidos como catalisadores verdes devido à sua não toxicidade e métodos de fabricação eficientes derivados de resíduos de ossos de animais (Yook *et al*., 2023; Hussain *et al*., 2021).

Nessa perspectiva de sustentabilidade, os recursos energéticos são um dos maiores desafios do século devido ao consumo excessivo de fontes convencionais de energia, como carvão, petróleo e combustíveis fósseis utilizados na industrialização devido ao rápido crescimento da população mundial e à demanda de transporte (Rezki *et al*., 2024; Lee *et al*., 2014). O biodiesel, que sustentável e possui propriedades físico-químicas semelhantes ao petrodiesel convencional, é considerado uma alternativa ao petróleo fóssil (Rezki *et al*., 2024; Bhuiya *et al*., 2016). O biodiesel comercial, que é composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos, é sintetizado principalmente através da transesterificação ou esterificação/transesterificação simultaneamente (Rezki *et al*., 2024; Rezania *et al*., 2019). Os catalisadores utilizados para a produção de biodiesel podem ser classificados como catalisadores homogêneos, como H_2SO_4, KOH, NaOH e CH_3ONa, catalisadores heterogêneos e biocatalisadores (enzimas) (Rezki *et al.,* 2024; Atadashi *et al*., 2013). O uso de catalisadores homogêneos proporciona altos rendimentos com taxas de reação rápidas; no entanto, esses catalisadores ácidos e básicos homogêneos altamente reativos são corrosivos para reatores e motores e causam formação de sabão (Hamza *et al*., 2021). Além disso, são necessárias etapas adicionais de neutralização e lavagem para a purificação do biodiesel obtido, que requer altos volumes de água (Borges & Díaz, 2012). Para evitar esses problemas, os catalisadores sólidos são usados para oferecer fácil separação e regeneração. Neste contexto, muitos catalisadores têm sido investigados na produção de biodiesel, tanto por meio do processo de transesterificação de óleos comestíveis, não comestíveis e óleos residuais de fritura com baixo teor de AGL (WFO) quanto através da esterificação de matérias-primas ácidas (Changmai *et al*., 2020). Estes catalisadores sólidos são classificados em grandes famílias de materiais, como

resinas de troca iônica (Li *et al*., 2021), hidrotalcitas (Chen *et al*., 2014), heteropoliácidos (Hanif *et al*., 2017), óxidos de metais alcalino-terrosos (Mootabadi *et al*., 2010), óxidos de metais dopados com álcalis (Macleod *et al*., 2008), materiais a base de zeólitas (Pang *et al*., 2020), materiais a base de carbono (Clohessy & Kwapinski, 2020), óxidos metálicos mistos (Chang *et al*., 2014) e materiais a base de hidroxiapatita (Essamlali *et al*., 2017).

Este estudo teve como objetivo fornecer *insights* sobre o campo de síntese e aplicações catalíticas de HAP na produção de biodiesel. A razão deste estudo é que, enquanto nosso grupo estudava e contribuía para o desenvolvimento de catalisadores a base de hidroxiapatita para a produção de biodiesel, notou-se que nenhuma revisão abrangente anterior foi publicada para agrupar e avaliar sistematicamente a aplicação desses importantes catalisadores em tais aplicações. Apesar disso, a literatura tem uma diversidade de estudos relacionando o uso destes catalisadores na transesterificação e/ou esterificação de produtos comestíveis, não comestíveis, óleos de cozinha usados e matérias-primas ácidas. Deste modo, a primeira seção da revisão fornece uma visão geral das diferentes rotas sintéticas que foram aplicadas à síntese de HAP. A segunda seção é dedicada aos estudos da estrutura e propriedades do HAP relacionado ao seu desempenho catalítico. Por fim, a última seção desta revisão mencionou os principais resultados obtidos na produção de biodiesel usando diferentes catalisadores a base de HAP.

2. MÉTODOS

O estudo se estruturou de forma exploratória descritiva. A aproximação do tema foi realizada por meio de pesquisa bibliográfica, com base em instrumentos já executados (Gil, 2017), através de artigos científicos, livros e documentos acerca do conteúdo abordado. Baseando-se em levantamentos bibliográficos, documentais e dados científicos, foi possível obter as informações necessárias para a elaboração do trabalho. O levantamento documental é um processo que utiliza métodos para a observação e entendimento de documentos que ainda não passaram por um filtro analítico, ou seja, o material pode ser bem amplo e sujeito a alterações de acordo com as necessidades da pesquisa e a relevância da temática para o momento atual (Tydel, 2024).

A metodologia do estudo foi decomposta em três etapas: (i) levantamento dos dados (documental, produção científica); (ii) análise dos dados (dados científicos); e (iii) tratamento dos dados, estabelecendo uma leitura crítica da temática abordada. O levantamento de dados bibliográficos foi realizado na plataforma *Scopus*, usando a plataforma do portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes). Para a consulta, usaram-se, como critério de busca, as palavras-chave: “Biodiesel” and “Hydroxyapatite”.

3. FUNAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. HIDROXIAPATITA: ESTRUTURA

A hidroxiapatita (HAP) é um compósito nanocristalino, o que lhe confere a capacidade de ser resistente e suportar pressão. O HAP tem a fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ com uma relação Ca/P de 1.67. Sua composição elementar é semelhante à dos ossos e dentes, o que é uma das razões pelas quais é vantajoso na área odontológica e campos ortopédicos (Oni *et al*., 2023).

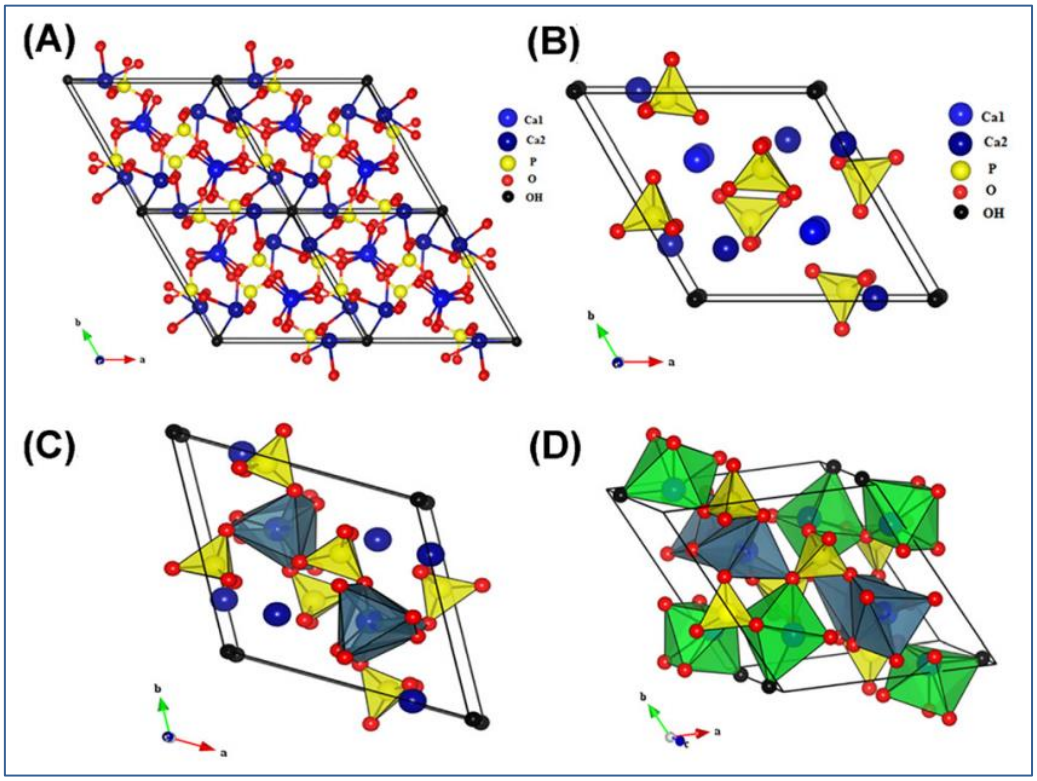
A HAP tem formato hexagonal (espaço grupo $P6_3/m$) com parâmetros cristalográficos de a = 9,432 Å, c = 6,881 Å e b = 1201 (Kay *et al*., 1964). Esta estrutura possui dois locais de ligação em sua superfície: o sítio fosfato, carregado negativamente, e o local de cálcio, carregado positivamente (Munir *et al*., 2018). Grupos PO_4 tetraédricos, onde os íons P^{5+} estão localizados no centro do tetraedro enquanto 4 átomos de oxigênio ocupam o topo e são montados de forma compacta, formando a rede cristalina de HAP. Cada tetraedro PO_4 é compartilhado por uma coluna e delimita dois tipos de canais não conectados (Figura 1A). O primeiro tipo de canal demonstra um diâmetro de 2,5 Å e é cercado por quatro íons Ca^{2+} (Ca(I)) em cada célula unitária (Figura 1B). Cada íon Ca(I) é cercado por três triângulos de oxigênio, dois dos quais estão localizados acima e abaixo de Ca(I) e o terceiro triângulo maior estão quase na mesma altura ao longo do eixo c como Ca(I) (Figura 1C) (Mostafa & Brown, 2007). Os restantes seis íons cálcio (Ca(II)) na célula unitária constituem o segundo tipo de canal (diâmetro: 3–4,5 Å) e estão localizados na periferia do canal (Figura 1A). Na célula unitária, esses íons Ca (II) são localizados em duas dimensões 1/4 e 3/4, e formam triângulos equiláteros em torno do eixo senário helicoidal da rede de apatita (Figura 1D). Além disso, eles estão em coordenação com 7 átomos de O, seis dos quais pertencem ao tetraedro PO_4 e o átomo de O restante vem de OH. Esses íons OH são presentes na coluna e perpendicular à face da célula unitária, e localizado no centro do segundo tipo de canal. Seu átomo de O está localizado a 0,4 Å do plano de Ca(II) enquanto seu átomo de H está localizado em 1 Å, quase no plano triangular de Ca(II). Esses íons OH também se alinham ao longo do eixo c da coluna para equilibrar a carga positiva do cristal HAP (Fihri *et al*., 2017). Simultaneamente, as vagas da esquerda podem ser substituídas por vários íons ou aglomerados de íons mas a estrutura cristalográfica do HAP permanece inalterada. Por isso, o HAP é um composto altamente não estequiométrico composto com Ca/P na proporção molar variando de 1,50 a 1,67 (Koutsopoulos, 2002). A fórmula da HAP não estequiométrica poderia ser expressa como $Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2$, onde Me, X e Y podem estar ser (Fihri *et al*., 2017):

M = Ca, Mg, Sr, Ba, Cd, Cu, Zn, Pb, etc.

Z = P, V, As, S, Si, Ge, C, Cr, As, Mn, etc.

X = F, Cl, OH, O, Br, I, Cl, etc.

Figura 1. (A) Projection of the unit cell of HAP according to the plane (001); (B) projection showing the arrangement of octahedral [Ca(1)O_6] in the HAP structure; (C) projection showing the sequence of octahedral [Ca(1)O_6] and tetrahedral [PO_4] in the HAP structure; and (D) projection showing the sequence of octahedral [Ca(1)O_6] and [Ca(2)O_6] and also tetrahedral [PO^4] in the HAP structure. (Oni *et al*., 2023).



3.2. PROPRIEDADES

As propriedades de adsorção de um material são significativas ao explorar tecnologias de remediação ambiental e atividade catalítica de superfícies heterogêneas. De fato, por um lado, o material adsorvente pode contribuir para a remoção de poluentes retendo-o em sua superfície e, por outro lado, pode facilitar o processo catalítico, visto que uma adsorção seguida por uma ativação dos reagentes na superfície dos catalisadores constitui uma etapa crítica em reações catalíticas (Ibrahim *et al*., 2020). É de conhecimento que a hidroxiapatita possui alta capacidade de adsorção, propriedade essa que favoreceu seu uso em colunas cromatográficas para a separação de proteínas, ácidos nucleicos e vírus (Cummings *et al*., 2009). De fato, a literatura relata que o HAP tem dois sítios de ligação distintos, sítios C e P, presentes em sua superfície. Sítios C, que consistem em íons de cálcio que são carregados positivamente e adsorvem preferencialmente moléculas ácidas, enquanto sítios P, que consistem em grupos fosfato, são carregados negativamente e adsorvem preferencialmente moléculas básicas (Kandori *et al.,* 2009). Além disso, a hidroxiapatita apresenta dois tipos de planos cristalinos, cada um exibindo seu arranjo atômico característico. De fato, enquanto os planos a(b) expõem, principalmente, íons Ca carregados positivamente, os planos c expõem grupos fosfato e hidroxila carregados negativamente. Este fato encorajou os pesquisadores a examinar a possibilidade de obter um comportamento de adsorção seletiva, dependendo da orientação do material HAP preparado (Ibrahim *et al.,* 2020). O trabalho de Zhuang *et al*.

(Zhuang e Aizawa, 2013), demonstrou a validade desta hipótese, uma vez que o estudo da adsorção de albumina sérica bovina (BSA), uma proteína ácida, e lisozima (LSZ), uma proteína básica, em partículas HAP sintetizadas com orientação preferencial para os eixos c e a(b), resultou em uma alta especificidade para a adsorção de BSA (albumina sérica bovina) e LSZ (lisozima), em hidroxiapatita orientada a e c, respectivamente. Por outro lado, é importante perceber que, com base nas propriedades do adsorbato, é possível melhorar o desempenho da adsorção do HAP simplesmente ajustando certos parâmetros para melhor se adequar à aplicação necessária. Por exemplo, um parâmetro mais influente que deve ser levado em consideração ao sintetizar o HAP com o objetivo de explorar suas propriedades de adsorção é a razão molar Ca/P. Uma variação desta razão pode aumentar ou piorar a eficiência de adsorção do HAP, dependendo da natureza ácido-base do adsorbato. Isso acontece porque um aumento da razão molar Ca/P seria benéfico no caso de uma adsorção de molécula ácida, mas desvantajoso na adsorção de um composto básico (Swain e Sarkar, 2013).

Essa propriedade é fortemente correlacionada à razão atômica Ca/P no composto de fosfato de cálcio. Assim, ela pode ser modificada adequadamente para obter a função ácida e/ou básica desejada (Silvester *et al*., 2014). Na verdade, quanto maior a razão Ca/P, menor a densidade do sítio ácido e maior a densidade do sítio básico. De fato, na razão Ca/P de 1,50, HAP atua como um catalisador ácido. No entanto, quando Ca/P = 1,67, a hidroxiapatita demonstra comportamento básico; e assim, quando a razão Ca/P está entre 1,50 e 1,67, HAP desenvolve atributos ácidos e básicos (Ibrahim *et al*., 2020). Isso foi verificado por vários autores por meio de diferentes reações catalisadas por HAP. Estudos da reatividade do etanol sobre a hidroxiapatita revelaram uma associação entre a razão Ca/P de catalisadores de HAP e seletividade a certos produtos (Silvester *et al.,* 2015). Por outro lado, o acetaldeído, o produto de desidrogenação do etanol, foi produzido principalmente sobre catalisadores HAP com altas razões Ca/P.

Outras reações também foram examinadas e exibiram muitas similaridades com a descrita anteriormente (Lamonier et al., 2011). Para entender melhor a correlação entre a razão Ca/P e as propriedades ácido-base, é importante notar que a acidez de HAP deriva de dois tipos de sítios ácidos: sítios ácidos de Brönsted e sítios ácidos de Lewis (Silvester *et al*., 2014). Os sítios ácidos e básicos da superfície do sólido de hidroxiapatita podem ser medidos na fase gasosa por Dessorção Termoprogramada de NH_3 (TPD-NH_3) e de CO_2 (TPDCO_2), respectivamente, enquanto na fase líquida, eles podem ser avaliados por titulação com soluções de 2-feniletilamina (PEA) e ácido benzoico (BA), respectivamente. Curiosamente, os pesquisadores descobriram que, embora o HAP estequiométrico seja um material básico e não ácido, na água ele só exibe propriedade ácida porque os sítios básicos do HAP são muito fracos para fornecer basicidade viva (Ferri *et al*., 2019). Um ponto adicional a ser considerado é a possibilidade de ajustar a acidobasicidade da superfície por substituições catiônicas e aniônicas (Oh *et al.,* 2016). Por exemplo, a adição de íons de sódio causa um ligeiro aumento na basicidade de materiais de hidroxiapatita (Lamonier *et al*., 2011), enquanto a acidez é amplamente aumentada pela substituição de ânions OH^- por CO_3^{2-} (Resende et al., 2006).

Outra propriedade inerente à hidroxiapatita, é a estabilidade térmica, propriedade determinante da vida útil de um catalisador, visto que a sinterização térmica é uma das principais causas da desativação irreversível do catalisador (Ibrahim et al., 2020). O HAP mantém sua estabilidade em uma ampla faixa de pH e temperatura. No entanto, sabe-se que ela começa a se decompor em outras fases, como fosfato tricálcico (TCP; $Ca_3(PO_4)_2$) em temperaturas superiores a 800 °C (Ribeiro Alves *et al.,* 2016). No entanto, existem

certos fatores que influenciam a estabilidade do HAP e dos quais este último é intrinsecamente dependente. De fato, entre esses fatores figuram a estequiometria da apatita, bem como as condições de síntese. Na verdade, foi relatado que a estequiometria desempenha um papel chave na estabilidade da apatita; hidroxiapatitas não estequiométricas (razões Ca/P diferentes de 1,67) são menos estáveis termicamente do que as estequiométricas. De fato, pesquisas mostraram que HAP com Ca/P = 1,68 pode atingir temperaturas de até 1450 °C sem se decompor em um período de 3 h, consequentemente tornando a estequiometria um critério mais procurado devido à estabilidade sob altas temperaturas (Malina *et al*., 2013). Além disso, Fang *et al.* (2017) encontraram uma estabilidade térmica ótima (até 1370 °C) para amostras de HAP preparadas pelo método hidrotérmico, enquanto a HAP sintetizado por hidrólise de *brushita* começou a se decompor em cerca de 700 °C. Em um estudo diferente, fosfatos de cálcio que foram sintetizados por uma rota modificada de precipitação química úmida, onde o hidróxido de cálcio foi homogeneizado com moinho planetário, resultou em uma hidroxiapatita termicamente estável (até 1300 °C), demonstrando o efeito dos parâmetros de síntese na estabilidade da apatita (Salma *et al*., 2010). A incorporação de íons na estrutura da hidroxiapatita também pode afetar as propriedades da rede cristalina, aumentando ou diminuindo a estabilidade térmica e química do HAP. Por exemplo, a introdução de íons fluoreto na rede de apatita diferentes proporções melhora a estabilidade térmica e química dificultando o processo de decomposição (Kapoor *et al.,* 2016). Outras substituições podem, ao contrário, reduzir a estabilidade do material aumentando sua solubilidade, como substituições de estrôncio, magnésio, manganês e carbonato (Kuśnieruk *et al.,* 2016).

3.3. PRINCIPAIS ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita natural apresenta dois grandes inconvenientes: a presença de impurezas é muito elevada e possui uma porosidade ou dureza heterogênea. Em contraste com estes compostos naturais, a HAP sintética oferece a vantagem tanto da pureza como da possibilidade de selecionar diferentes variáveis, tais como a relação Ca/P, porosidade ou dureza. Assim, o número de rotas de síntese de HAP é grande devido às diferentes aplicações e à versatilidade do material. Existe praticamente uma rota para cada estrutura molecular ou aplicação específica, portanto dependendo da necessidade, os objetivos podem ser obter HAP na forma pó, granular, macro ou microporosa, com diferentes graus de cristalinidade e assim consequentemente (Rial *et al.,* 2021).

Embora existam diferentes classificações de rotas de síntese, a maioria dos autores defende classificá-las em três tipos: (i) processos secos, (ii) úmidos e de (iii) alta temperatura (Rial *et al.,* 2021).

(i) Processos secos: Os métodos secos são subclassificados em métodos de estado sólido e mecanoquímicos. Nos métodos de estado sólido, precursores químicos (como $Ca_3(PO_4)_2$ e $CaCO_3$, CaP_2O_7 e $CaCO_3$, ou $CaHPO_4$, $2H_2O$ e CaO) são calcinados, entre 900 e 1300 °C, para obter HAP. Basicamente, esses processos envolvem a difusão no estado sólido de íons dos precursores durante a calcinação (Cox *et al*., 2015). Nos processos mecanoquímicos, a reação química dos precursores é induzida pela ação de processos mecânicos como moagem ou compressão. De modo geral, os processos a seco garantem a formação de HAP estequiométrico (Ca:P = 1,67), mas requerem muita energia e tempo. Além disso, os produtos de tais processos normalmente carecem de homogeneidade (Rhee, 2002).

(ii) Processos úmidos: Os processos úmidos envolvem a precipitação de HAP pela mistura de soluções aquosas de compostos contendo Ca^{2+} e PO_4^{3-}. É o processo mais utilizado, e as diferentes rotas são classificadas como precipitação química a baixa temperatura, reação de hidrólise e método hidrotérmico (Liu *et al*., 2002; Hsieh *et al*., 2001; Seckler *et al*., 1999). As HAP obtidas pelo primeiro método geralmente são porosas e com composição química não homogênea. Enquanto, o método hidrotérmico fornece pós bem cristalizados e com composição química homogênea (Rodríguez-Lugo *et al*., 2018). Neste tipo de síntese, fatores como morfologia, cristalinidade e estrutura química apresentam extrema dependência dos diferentes parâmetros de síntese, como taxa de adição de reagentes, concentração, condições de secagem/tratamento térmico e, principalmente, pH e temperatura. A ordem em que os reagentes são adicionados à mistura é muito importante. O cálcio deve ser adicionado lentamente ao fósforo; caso contrário a formação de hidroxiapatita pura e cristalina é prejudicada. O tempo de residência desempenha um papel importante na síntese da hidroxiapatita pura. Para tempos de repouso curtos, podem aparecer fosfato dicálcico e fases amorfas indefinidas, além da hidroxiapatita (Yelten-Yilmaz & Yilmaz, 2018). A temperatura e a atmosfera de sinterização também são relevantes, pois esses fatores afetam negativamente a resistência mecânica do HAP. Por exemplo, altas temperaturas de sinterização provocam a remoção de grupos OH^{-1} na matriz do HAP, convertendo parte da fase HAP em α-fosfato tricálcico, β-fosfato tricálcico e fosfato tetracálcico. Além disso, esta diminuição da fase HAP faz com que a densificação desapareça, afetando negativamente as propriedades mecânicas (Ramesh *et al*., 2013). As principais vantagens desses métodos são que geralmente são as rotas mais simples e econômicas, onde o subproduto é maioritariamente água e a probabilidade de contaminação durante a síntese é muito baixa. Os diferentes métodos são descritos detalhadamente a seguir.

Hidrotérmico: O método hidrotérmico pode ser definido como o método de reação em meio aquoso em temperatura e pressão ambiente (Huang *et al*., 2019). O método hidrotérmico para síntese de HAP ocorre sob altas temperatura e pressão para estimular uma reação em solução contendo como precursores cálcio e fosfato. O processo hidrotérmico ocorre em um ambiente com alta temperatura e pressão, como dentro de uma autoclave ou vaso de pressão. A pressão e a temperatura aumentam a reatividade e o efeito da condensação cria as ligações químicas e forma um núcleo que garante a produção de um produto HAP relativamente estequiométrico e altamente cristalino (Fihri *et al*., 2017). Além disso, Huang *et al*. (2019) afirma que o efeito sinérgico de temperatura e pressão é capaz de produzir materiais altamente cristalinos sem qualquer etapa adicional de tratamento. Zhang *et al*. (2011) usaram um método hidrotérmico para sintetizar HAP misturando cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e precursores de ácido fosfórico. A mistura sofreu reação hidrotérmica a uma temperatura de 100 °C por 10 h e os resultados de DRX (difração de raios X) mostraram que a alta pureza da HAP foi alcançada. A morfologia do HAP encontrada foi em forma de bastonete com aproximadamente 80 nm de comprimento e 15 nm de largura (Zhang *et al*., 2011). Além disso, Ortiz *et al*. (2017) também empregaram o método hidrotérmico para sintetizar HAP usando hidróxido de cálcio e fosfato de amônio [$(NH_4)_3PO_4$] autoclavando a solução a uma temperatura de 200 °C por 24 h. Os resultados mostraram que o HAP obtido foi carbonatado com relação Ca/P variando de 1,86 a 2,08. As microgafias MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) revelaram um HAP de formato irregular medindo 5–40 mm. Por outro lado, Nagata *et al.* (2013) usaram o método hidrotérmico em nitrato de cálcio tetrahidratado e hidrogenofosfato de diamônio para sintetizar HAP. A mistura foi agitada a uma temperatura de 25, 60, 120 e 180 °C por 3 h. Os resultados mostraram que o HAP

cristalino puro foi produzido em pH 10 em cada nível de temperatura (25, 60, 120 ou 180 °C). Os padrões de DRX mostraram que o aumento da temperatura resultou em picos mais nítidos, o que indica o aumento na cristalinidade HAP. A morfologia do pó de HAP foi em forma de grânulo com proporções de tamanhos 1 e 30, 50 e 75 nm (Nagata *et al.*, 2013). Como é evidente no método hidrotérmico convencional para sintetizar HAP, os resultados mostraram que o HAP tem formas e tamanhos variados. Para superar esse problema, vários estudos usaram um surfactante, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Hoia *et al*., 2017) e um agente quelante, como ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) (Qi *et al*., 2015), para controlar a morfologia da HAP (Hoia *et al*., 2017).

Hidrólise: A hidrólise é um dos métodos úmidos menos utilizados para a síntese de HAP. Basicamente, a hidrólise é definida como uma ionização da água, processo que causa a difusão de íons hidrogênio e hidróxido. Assim, a hidrólise do fosfato de cálcio poderia resultar na formação de um HAP não estequiométrico (Pu'ad *et al*., 2020). Mechay *et al*. (2012) utilizaram o meio poliol (propanodiol e etilenoglicol) no processo de hidrólise de nitrato de cálcio e fosfato de diamônio. Durante o processo de hidrólise, o nitrato de cálcio foi adicionado gota a gota à solução contendo fosfato de diamônio. A hidrólise foi realizada a 136 °C por 3 h, e o pH foi ajustado para 10 antes do processo de maturação. Verificou-se que, para ambos os solventes, ocorreu uma transformação completa do HAP. As micrografias MEV mostraram que o HAP exibiu estruturas semelhantes a agulhas e placas com comprimentos variando de 140 a 180 nm e larguras de 60 a 80 nm com espessura quase constante (15–20 nm) (Mechay *et al*., 2012). Enquanto, Wang *et al*. (2015) usaram diferentes concentrações dos solventes para hidrolisar o hidrogenofosfato de cálcio di-hidratado (DCPD) em HAP. Foram utilizadas diferentes concentrações de álcool de 0 a 90% durante o experimento. Uma mistura de DCPD (Diciclopentadieno) com o solvente sódio hidróxido e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foram submetidos ao processo de hidrólise à temperatura de 75 °C por 1 h, constatando-se que todas as amostras foram transformadas com sucesso em HAP.

(iii) Processos de alta temperatura: A HAP também pode ser sintetizada usando um método de alta temperatura, no qual, a mesma é usada para decompor os materiais. O método de alta temperatura pode ocorrer de 2 formas, pela combustão e pirólise. Ao longo de todos os métodos de síntese de HAP, os métodos de combustão e pirólise raramente foram utilizados para sintetizar HAP. Isso ocorre porque ele tem pouco controle sobre o parâmetro de processamento e produção de agregados secundários (Sadat-Shojai *et al.,* 2013).

Combustão: A técnica de combustão utiliza reações redox exotérmicas e autossustentáveis rápidas entre o oxidante e o combustível orgânico em fase aquosa (Sadat-Shojai *et al*., 2013). A reação começa aquecendo a mistura a uma temperatura baixa antes do aumento repentino da temperatura. A etapa final deste processo é o resfriamento rápido, que induz a nucleação e também evita qualquer crescimento adicional de partículas (Sadat-Shojai *et al*., 2013). Sasikumar e Vijayaraghavan (2008) usaram nitrato de cálcio e hidrogenofosfato de diamônio como fontes de cálcio e fosfato e ácido cítrico e ácidos succínicos como combustíveis. Os precipitados sofreram combustão a uma temperatura entre 185 e 425 °C, seguido do processo de calcinação a 900 °C por 2 h para produção de hidroxiapatita. Os resultados mostraram que o HAP carbonatado foi formado através da combustão do ácido cítrico ou do ácido succínico. Além disso, o b-fosfato tricálcico foi formado quando sofreu combustão utilizando a mistura de ácidos cítrico e succínico (Sasikumar & Vijayaraghavan, 2008). Enquanto isso, Canillas *et al*. (2017) empregaram o cálcio nitrato tetrahidratado e fosfato de diamônio como cálcio e

fonte de fosfato e ureia como combustível para o processo de combustão. Os resultados de XRD mostraram que o HAP foi produzida como uma fase principal e b-TCP como fase secundária.

Pirólise: A técnica de pirólise envolve a pulverização de uma substância precursor em uma zona quente do forno elétrico (Fihri *et al.,* 2017). SadatShojai *et al*. (2013) afirmaram que produtos de pirólise foram usados como pós-tratamento para obter um produto altamente cristalino. Em comparação com o método de combustão, não é necessário misturar combustível com reagentes na síntese da pirólise, e o processo pode ser facilmente ampliado para a produção contínua de partículas HAP. Esse método também é conhecido como método de aerossol (ou método de fase gasosa), no qual ocorrem conversões de gás em líquido em um processo de decomposição de aerossol. Cho *et al*. (2012) conduziram a pirólise por spray misturando fosfato de cálcio, nitrato de cálcio tetrahidratado e hidrogenofosfato de diamônio a 1100 °C com vazão de gás de arraste de 40 L/min. A micrografia MEV mostrou que as partículas produzidas de HAP possuíam uma forma esférica do tamanho de um mícron. Nakazato *et al*. (2012) usaram vários precursores de cálcio e fosfato para sintetizar HAP usando a técnica de pirólise por gotejamento. A pirólise por gotejamento, técnica utilizando precursores químicos, foi realizada em meio de leito fluidizado, onde a pasta sofreu uma reação de pirólise para produzir continuamente HAP. A temperatura do leito fluidizado foi ajustada na faixa de 913–1113 K por 0,7–7 h. A micrografia MEV da mistura de nitrato de cálcio e fosfato de amônio mostraram que à temperatura de 913 K, as partículas tinham uma forma irregular e plana com tamanhos de partículas menores que 10 mm. No entanto, a uma temperatura de 1013 K, a maior parte do tamanho das partículas era maior que 40 mm. O resultado DRX mostraram que o uso de diferentes precursores de fosfato de cálcio produz diferentes fases de fosfato de cálcio além de HAP.

3.4. APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Convencionalmente, o biodiesel é sintetizado por meio da transesterificação de óleos vegetais refinados com álcoois de cadeia curta usando catalisadores de base homogênea (KOH, CH_3CH_2ONa, etc.), que exibem alta atividade catalítica (Vilas Bôas & Mendes, 2022). Infelizmente, esses catalisadores têm mostrado algumas desvantagens como não reciclabilidade e uma produção inevitável de água tóxica. Contudo, catalisadores heterogêneos têm sido amplamente utilizados para produzir biodiesel porque são menos corrosivos, reutilizáveis e benignos ao meio ambiente (Chen *et al*., 2015). Atualmente, diversos catalisadores sólidos foram relatados, notavelmente óxidos de metais alcalino-terrosos e de transição, materiais dopados com álcalis, argilas (como bentonita e hidrotalcitas), resinas de troca aniônica, hidroxiapatita etc. (Vilas Bôas & Mendes, 2022; Vilas-Bôas *et al*., 2020; Liu *et al*., 2014; Leung *et al*, 2010; Wilson *et al.,* 2008). No entanto, apenas alguns deles estavam sendo usados em escala comercial devido ao custo de síntese do catalisador (Vilas Bôas *et al*., 2020). O uso de catalisadores heterogêneos em substituição aos homogêneos pode tornar a produção de biodiesel um processo completamente compatível com os princípios de rotas sustentáveis ambientalmente (Kiss *et al.,* 2010). Nessa perspectiva, a hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) apresenta caráter anfotérico, capacidade de troca iônica, capacidade de adsorção e estabilidade térmica, sendo comumente utilizada na área biomédica devido às suas propriedades de biocompatibilidade e osteointegração (Essamlali *et al.,* 2017). Essa variabilidade de propriedades permite a possibilidade de usar a hidroxiapatita em diversas aplicações, especialmente a catálise heterogênea. Existem poucos trabalhos

científicos até a presente data que a utilizam em catálise (Al-khaledy, 2015). Essas investigações tem desencadeado estudos para a produção de novos catalisadores de base sólida que são altamente eficazes, seletivos e reativos.

Chen *et al*. (2015) investigaram a hidroxiapatita derivada de osso de porco (um resíduo sólido de animal) calcinado (HAP) como suporte para K_2CO_3 para preparar um catalisador de base sólida de baixo custo para a produção de biodiesel. Os resultados mostraram que a maior conversão de biodiesel de 96,4% foi obtida usando o catalisador 30/HAP-600 sob a condição de reação ótima (30% de HAP, temperatura de calcinação de 600 °C, tempo de reação de 1,5 h, carga de catalisador de 8% em massa e razão molar metanol/óleo de 9:1). Yan *et al*. (2016) estudaram o efeito de um catalisador suportado por bimetálicos na produção de biodiesel. A hidroxiapatita derivada de osso calcinado (HAP), um resíduo sólido de animal, serviu como suporte para o catalisador CaO-CeO_2. Sob as condições ideais de reação (dosagem de 11% em massa de catalisador e razão molar de metanol para óleo de 9:1 a 65 °C por 3 h), a maior conversão de biodiesel foi de 91,84%. Xie *et al*. (2017) investigaram um processo ambientalmente mais atraente para a produção de biodiesel usando um catalisador sólido separável magneticamente. Para esse objetivo, as nanopartículas de γ-Fe_2O_3 encapsuladas em hidroxiapatita (HAp-γ-Fe_2O_3) foram preparadas, e a biguanida orgânica foi então ligada ao transportador magnético por meio de ligações covalentes. Os resultados demonstraram que a biguanida foi imobilizada com sucesso na HAp-γ-Fe_2O_3 sem danos à morfologia e estrutura do transportador HAp-γ-Fe_2O_3. Os nanocompósitos híbridos inorgânico-orgânicos assim preparados exibiram uma forte resposta magnética e apresentaram melhores atividades catalíticas na transesterificação do óleo de soja com metanol para a produção de biodiesel. Usando a razão molar metanol/óleo de 25:1 e carga de catalisador de 3% em massa, a conversão máxima de óleo de 99,6% foi alcançada usando o catalisador de base sólida, sob refluxo de metanol após 3 h de reação. Além disso, o catalisador sólido pode ser recuperado facilmente por separação magnética simples e manteve-se com atividade catalítica satisfatória após ser reciclado por cinco vezes. Vilas-Bôas *et al.* (2023) investigaram a síntese dos materiais hidroxiapatita (HAP), Na/HAp e $CaOCeO_2$/HAp, no qual, foram realizados usando métodos de coprecipitação de pH constante e impregnação úmida e posteriormente aplicados na produção de biodiesel usando um subproduto como matéria-prima. O catalisador melhorou significativamente sua atividade quando o HAP foi impregnado com $NaNO_3$ e $CaOCeO_2$. Contudo, o uso de $CaOCeO_2$/HAp na transesterificação da matéria-prima lipídica foi o catalisador que apresentou a melhor qualidade de atividade catalítica (~ 99%), superior em relação ao catalisador Na/HAp. Esses resultados confirmaram que o catalisador químico foi eficiente para formar os principais ésteres de ácidos graxos mesmo utilizando uma matéria-prima lipídica residual. Vilas-Bôas *et al*. (2024) estudaram o uso de partículas de hidroxiapatita (HAP) como um suporte para imobilizar lipase comercial, para aplicação na síntese de éster etílico (biodiesel). Primeiro, a hidroxiapatita foi sintetizada através do método de coprecipitação em pH constante e selecionada como um suporte para ser usado na imobilização de enzimas. As amostras de biodiesel geradas mostraram que estavam dentro dos padrões comerciais, atingindo conversão de ésteres maior que 96,5% (percentual mínimo preconizado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP). Assim, foi confirmado que o catalisador enzimático químico com HAP como suporte de imobilização conseguiu formar os principais ésteres de ácidos graxos. Vilas-Bôas *et al*. (2020) estudaram os materiais hidrotalcita-HT, hidroxiapatita-HAP e hidrotalcita-hidroxiapatita-HT-HAP através da síntese por co-precipitação em pH constante (pH 10), no qual primeiro foram sintetizados os materiais de HT e HAP e

posteriormente uma mistura reacional para a formação de material HT – HAP. Os resultados indicaram que o catalisador HT-HAP alcançou altas conversões em ésteres etílicos, aproximadamente 98% para o catalisador calcinado a 700 °C, sob as condições de proporção molar etanol/óleo de 45:1, temperatura de 70 °C, concentração de catalisador de 5% e tempo de reação de 6 horas. Murugesan *et al.* (2020) estudaram a síntese de partículas nanoestruturadas de hidroxiapatita pura (HAP) e hidroxiapatita/platina (HAP/Pt) para ser utilizado como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel. Desta forma, a atividade catalítica das nanopartículas de HAP puras e dos nanobastões de núcleo de HAP/Pt com o óleo de semente da planta *Simarouba glauca* foi investigada. Os resultados obtidos indicaram que as nanopartículas de HAP puras e os nanobastões de núcleo de HAP/Pt produziram 91,4% e 87,1% de conversão de éster metílico de ácido graxo (FAME), respectivamente, oferecendo potencialmente biocatalisadores ambientais benignos para a produção de biocombustíveis a partir de matéria-prima natural. Widayat *et al.* (2022) otimizaram um processo de produção de biodiesel a partir de óleo residual de cozinha utilizando catalisador α-Fe2O3/Hidroxiapatita (HAP) a partir de areia ferrífera natural e rochas fosfáticas. Os parâmetros investigados neste estudo foram temperatura de reação, razão molar metanol:óleo e massa do catalisador. Os resultados mostraram que a massa do catalisador foi o único parâmetro que influenciou significativamente a conversão do biodiesel. A condição de reação ideal sugerida foi a temperatura de reação de 70°C com 3,68% m/m de massa do catalisador e 10,47 mol/mol de razão molar metanol:óleo para atingir 93,96% de conversão de biodiesel.

A partir da análise na literatura foi possível identificar que o uso da HAP como catalisador heterogêneo se apresenta favorável quanto à reutilização no processo reacional. A possibilidade de reutilização do catalisador em ciclos reacionais contínuos pode oferecer benefícios econômicos ao processo. Essamlali *et al*. (2017) estudaram a HAP como catalisador na síntese de biodiesel usando óleo de colza. Os resultados mostraram que o catalisador obteve boa estabilidade e forte capacidade de reutilização por mais de cinco ciclos. Yan *et al*. (2016) investigaram o uso de CaO-CeO_2/HAP como catalisador na produção de biodiesel usando óleo de palma. Os resultados mostraram que o teste de estabilidade indicou que a conversão (84,4%) de éster metílico de ácido graxo foi produzida após 8 ciclos reutilizados devido à baixa lixiviação dos componentes do catalisador. Gupta *et al*. (2018) pesquisaram a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja utilizando catalisador de HAP puro. Os resultados mostraram que os testes de reutilização fornecem confirmação sobre a estabilidade do catalisador e pequenas flutuações na atividade catalítica e no rendimento do biodiesel quando usado em até cinco execuções.

A Tabela 1 mostra os principais resultados de diferentes estudos da literatura na produção de biodiesel usando diferentes catalisadores a base de hidroxiapatita (HAP).

Tabela 1. Resultados na produção de biodiesel usando diferentes catalisadores a base de hidroxiapatita (HAP).

Catalisador	Matéria-prima lipídica	Razão molar óleo/álcool	T (°C)	Tempo de reação (h)	Conversão em biodiesel (%)	Referência
K_2CO_3/HAP	Óleo de palma	1:9	65	1,5	96,4	Chen *et al.* (2015)
CaO-CeO_2/HAP	Óleo de palma	1:9	65	3	91,84	Yan *et al.* (2016)
HAP-γ-Fe_2O_3	Óleo de soja	1:25	NI*	3	99,6	Xie *et al.* (2017)
CaOCeO_2/HAP	DDOV**	1:40	70	6	99,0	Vilas-Bôas *et al.* (2023)
Lipase imobilizada em HAP	DDOV**	1:8	45	48	96,5	Vilas-Bôas *et al.* (2024)
HT-HAP	DDOV**	1:45	70	6	88,0	Vilas-Bôas *et al.* (2020)
HAP/Pt	Óleo de semente de *Simarouba glauca*	1:15	60	3	87,1	Murugesan *et al.* (2020)
α-Fe_2O_3/HAP	Óleo residual de cozinha	1:10	70	NI*	93,96	Widayat *et al.* (2022)

*Não informado no artigo. **Destilado de desodorização de óleos vegetais.

4. CONCLUSÕES

O estudo da catálise heterogênea requer uma boa compreensão de catalisadores sólidos e de sua preparação, caracterização, seletividade e cinética. Outra razão principal para o desenvolvimento da catálise heterogênea, além das considerações econômicas, é o seu impacto ecológico. Contudo, reações catalíticas mais limpas podem levar a um aumento substancial na redução da quantidade de poluição química tóxica, reduzindo a formação de subprodutos. Assim, o desenvolvimento de um material como a hidroxiapatita que tem uma porosidade controlada tem despertado grande interesse devido às suas amplas aplicações em diversos campos, especialmente a catálise heterogênea. Devido ter uma excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e biorreatividade. Sua propriedade anfotérica (presença de sítios ácidos e básicos) na superfície permite que seja um catalisador bifuncional. Enquanto, o grande número de morfologias disponíveis produzidas através de vários métodos sintéticos permite a modificação de sítios ativos para melhorar a atividade catalítica da HAP para reações específicas. Além disso, o HAP tem alta troca iônica, de modo que cada íon que constitui o HAP pode ser facilmente substituído por outro. Por outro lado, os catalisadores HAP são reconhecidos como catalisadores verdes devido à sua não toxicidade. Nessa perspectiva de sustentabilidade, o biodiesel que é ecologicamente correto e possui propriedades físico-químicas semelhantes ao petrodiesel convencional, utilizam catalisadores ácidos e básicos homogêneos altamente reativos, no qual, são corrosivos para reatores e motores e causam formação de sabão. Para evitar esses problemas, muitos catalisadores foram investigados na produção de biodiesel, e o uso da hidroxiapatita como catalisador torna a produção de biodiesel um processo totalmente inserido nos conceitos de rotas ambientalmente amigável. As características da HAP de possuir caráter anfotérico, capacidade de troca iônica, capacidade de adsorção e estabilidade térmica permite a

possibilidade de usar HAP em diversas aplicações, especialmente na produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

[1] Alves, M. R. R., Zuñiga, A. D. G., Sousa, R. D. C. S., Scolforo, C. Z. Research Article The Process of Separating Bovine Serum Albumin Using Hydroxyapatite and Active Babassu Coal (Orbignya martiana), 2016.

[2] Al-Khaledy, A. A. J. Modeling the Kinetics of Hydroxyapatite Catalyzed Transesterification Reaction. **Al-Qadisiyah Journal for Engineering Sciences**, 8(1), 2015.

[3] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. A., Sulaiman, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 19(1), 14-26, 2013.

[4] Bhuiya, M. M. K., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., Ashwath, N., Azad, A. K. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 55, 1109-1128, 2016.

[5] Borges, M. E., Díaz, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16(5), 2839-2849, 2012.

[6] Canillas, M., Rivero, R., García-Carrodeguas, R., Barba, F., Rodríguez, M. A. Processing of hydroxyapatite obtained by combustion synthesis. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 56(5), 237-242, 2017.

[7] Chang, F., Zhou, Q., Pan, H., Liu, X. F., Zhang, H., Xue, W., Yang, S. Solid mixed-metal-oxide catalysts for biodiesel production: a review. **Energy Technology**, 2(11), 865-873, 2014.

[8] Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A. P., Bhagat, R., Rokhum, S. L. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. **RSC Advances**, 10(68), 41625-41679, 2020.

[9] Chen, G., Shan, R., Shi, J., Liu, C., Yan, B. Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts. **Energy Conversion and Management**, 98, 463-469, 2015.

[10] Chen, J., Jia, L., Guo, X., Xiang, L., Lou, S. Production of novel biodiesel from transesterification over KF-modified Ca–Al hydrotalcite catalyst. **RSC Advances**, 4(104), 60025-60033, 2014.

[11] Cho, J. S., & Rhee, S. H. Preparation of submicron-sized hydroxyapatite powders by spray pyrolysis. **Key Engineering Materials**, 493, 215-218, 2012.

[12] Clohessy, J., Kwapinski, W. Carbon-based catalysts for biodiesel production—a review. **Applied Sciences**, 10(3), 918, 2020.

[13] Corma, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, 97(6), 2373-2420, 1997.

[14] Cox, S. C., Walton, R. I., Mallick, K. K. Comparison of techniques for the synthesis of hydroxyapatite. **Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials**, 4(1), 37-47, 2015.

[15] Cummings, L. J., Snyder, M. A., Brisack, K. (2009). Protein chromatography on hydroxyapatite columns. **Methods in Enzymology**, 463, 387-404.

[16] De Menezes Oliveira, M. A. H., Torres, C. P., Gomes-Silva, J. M., Chinelatti, M. A., De Menezes, F. C. H., Palma-Dibb, R. G., Borsatto, M. C. Microstructure and mineral composition of dental enamel of permanent and deciduous teeth. **Microscopy Research and Technique**, 73(5), 572-577, 2010.

[17] Dorozhkin, S. V., Epple, M. Biological and medical significance of calcium phosphates. **Angewandte Chemie International Edition**, 41(17), 3130-3146, 2002.

[18] Dunn, P. J. The importance of green chemistry in process research and development. **Chemical Society Reviews**, 41(4), 1452-1461, 2012.

[19] Eliaz, N., Metoki, N. Calcium phosphate bioceramics: a review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications. **Materials**, 10(4), 334, 2017.

[20] Essamlali, Y., Amadine, O., Larzek, M., Len, C., Zahouily, M. Sodium modified hydroxyapatite: Highly efficient and stable solid-base catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, 149, 355-367, 2017.

[21] Fang, Y., Agrawal, D. K., Roy, D. M. Thermal stability of synthetic hydroxyapatite. In Hydroxyapatite and related materials (pp. 269-282), 2017. CRC Press.

[22] Ferri, M., Campisi, S., Scavini, M., Evangelisti, C., Carniti, P., Gervasini, A. In-depth study of the mechanism of heavy metal trapping on the surface of hydroxyapatite. **Applied Surface Science**, 475, 397-409, 2019.

[23] Fihri, A., Len, C., Varma, R. S., Solhy, A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, 347, 48-76, 2017.

[24] Gil, A. C. Como elaborar projetos de pesquisa. 6. ed. São Paulo. Atlas, 2017.

[25] Gupta, J., Agarwal, M., Dalai, A. K. Marble slurry derived hydroxyapatite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 96(9), 1873-1880, 2018.

[26] Hanif, M. A., Nisar, S., Rashid, U. (2017). Supported solid and heteropoly acid catalysts for production of biodiesel. **Catalysis Reviews**, 59(2), 165-188.

[27] Hamza, M., Ayoub, M., Shamsuddin, R. B., Mukhtar, A., Saqib, S., Zahid, I., Ibrahim, M. A review on the waste biomass derived catalysts for biodiesel production. **Environmental Technology & Innovation**, 21, 101200, 2021.

[28] Harun, W. S. W., Asri, R. I. M., Alias, J., Zulkifli, F. H., Kadirgama, K., Ghani, S. A. C., & Shariffuddin, J. H. M. A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. **Ceramics International**, 44(2), 1250-1268, 2018.

[29] Ho, C. R., Shylesh, S., Bell, A. T. Mechanism and kinetics of ethanol coupling to butanol over hydroxyapatite. **ACS Catalysis**, 6(2), 939-948, 2016.

[30] Hoai, T. T., Nga, N. K., Giang, L. T., Huy, T. Q., Tuan, P. N. M., Binh, B. T. T. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods for rapid formation of bone-like mineralization. **Journal of Electronic Materials**, 46, 5064-5072, 2017.

[31] Hsieh, M. F., Chin, T. S., Perng, L. H., Perng, H. G. Gel-to-Ceramic Conversion during Hydroxyapatite Synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, 84(9), 2123-2125, 2001.

[32] Huang, G., Lu, C.-H., Yang, H.-H. Magnetic nanomaterials for magnetic bioanalysis. In: Novel nanomaterials for biomedical, environmental and energy applications. Elsevier, p. 89-109, 2019.

[33] Hussain, F., Alshahrani, S., Abbas, M. M., Khan, H. M., Jamil, A., Yaqoob, H., Munir, M. Waste animal bones as catalysts for biodiesel production; a mini review. **Catalysts**, 11(5), 630, 2021.

[34] Ibrahim, M., Labaki, M., Giraudon, J. M., Lamonier, J. F. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 383, 121139, 2020.

[35] Ishikawa, T., Teramachi, A., Tanaka, H., Yasukawa, A., Kandori, K. Fourier transform infrared spectroscopy study of deuteration of calcium hydroxyapatite particles. **Langmuir**, 16(26), 10221-10226, 2000.

[36] Itatani, K., Tsugawa, T., Umeda, T., Musha, Y., Davies, I. J., Koda, S. Preparation of submicrometer-sized porous spherical hydroxyapatite agglomerates by ultrasonic spray pyrolysis technique. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 118(1378), 462-466, 2010.

[37] Kandori, K., Mizumoto, S., Toshima, S., Fukusumi, M., Morisada, Y. Effects of heat treatment of calcium hydroxyapatite particles on the protein adsorption behavior. **The Journal of Physical Chemistry B**, 113(31), 11016-11022, 2009.

[38] Kapoor, S., Batra, U., Suchita, K. Investigation on influence of fluorine substitution on structural, thermal and in-vitro behaviour of nanodimensional hydroxyapatite. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, 8(3), 281-288, 2016.

[39] Kay, M. I., Young, R. A., Posner, A. S. Crystal structure of hydroxyapatite. **Nature**, 204(4963), 1050-1052, 1964.

[40] Kiss, F. E., Jovanović, M., Bošković, G. C. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, 91(10), 1316-1320, 2010.

[41] Koutsopoulos, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods. **Journal of Biomedical Materials Research**, 62(4), 600-612, 2002.

[42] Kuśnieruk, S., Wojnarowicz, J., Chodara, A., Chudoba, T., Gierlotka, S., Lojkowski, W. Influence of hydrothermal synthesis parameters on the properties of hydroxyapatite nanoparticles. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 7(1), 1586-1601, 2016.

[43] Lamonier, C., Lamonier, J. F., Aellach, B., Ezzamarty, A., Leglise, J. Specific tuning of acid/base sites in apatite materials to enhance their methanol thiolation catalytic performances. **Catalysis Today**, 164(1), 124-130, 2011.

[44] Lee, A. F., Bennett, J. A., Manayil, J. C., Wilson, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, 43(22), 7887-7916, 2014.

[45] LeGeros, R. Z. Calcium phosphate-based osteoinductive materials. **Chemical Reviews**, 108(11), 4742-4753, 2008.

[46] Lenton, S., Nylander, T., Teixeira, S. C., Holt, C. A review of the biology of calcium phosphate sequestration with special reference to milk. **Dairy Science & Technology**, 95, 3-14, 2015.

[47] Leung, D. Y., Wu, X., Leung, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, 87(4), 1083-1095, 2010.

[48] Li, H., Lv, P., Wang, Z., Miao, C., Yuan, Z. Biodiesel continuous esterification process experimental study and equipment design. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 11, 3053-3060, 2021.

[49] Li, X., Sun, L., Zou, W., Cao, P., Chen, Z., Tang, C., Dong, L. Efficient Conversion of Bio-Lactic Acid to 2, 3-Pentanedione on Cesium-Doped Hydroxyapatite Catalysts with Balanced Acid–Base Sites. **ChemCatChem**, 9(24), 4621-4627, 2017.

[50] Liu, D. M., Yang, Q., Troczynski, T., Tseng, W. J. Structural evolution of sol–gel-derived hydroxyapatite. **Biomaterials**, 23(7), 1679-1687, 2002.

[51] Liu, Q., Wang, B., Wang, C., Tian, Z., Qu, W., Ma, H., Xu, R. Basicities and transesterification activities of Zn–Al hydrotalcites-derived solid bases. **Green Chemistry**, 16(5), 2604-2613, 2014.

[52] MacLeod, C. S., Harvey, A. P., Lee, A. F., & Wilson, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, 135(1-2), 63-70, 2008.

[53] Malina, D., Biernat, K., Sobczak-Kupiec, A. Studies on sintering process of synthetic hydroxyapatite. **Acta Biochimica Polonica**, 60(4), 851-855, 2013.

[54] Market Report, Global Catalyst Market, second ed., Acmite Market Intelligence, Ratingen, Germany, 2010.

[55] Mechay, A., Feki, H. E., Schoenstein, F., Jouini, N. Nanocrystalline hydroxyapatite ceramics prepared by hydrolysis in polyol medium. **Chemical Physics Letters**, 541, 75-80, 2012.

[56] Minh, D. P. (Ed.). Design and Applications of Hydroxyapatite-Based Catalysts. **John Wiley & Sons**, 2022.

[57] Mootabadi, H., Salamatinia, B., Bhatia, S., Abdullah, A. Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**, 89(8), 1818-1825, 2010.

[58] Mukherjee, S., Iyyappan, E., Satheesh, K., Jordi, E. M., Saranya, S., Justin, S. S., Wilson, P. Hydroxyapatite as a bifunctional nanocatalyst for solventless Henry reaction: a demonstration of morphology-dependent catalysis. **New Journal of Chemistry**, 46(7), 3214-3223, 2022.

[59] Munir, M. U., Ihsan, A., Sarwar, Y., Bajwa, S. Z., Bano, K., Tehseen, B., Khan, W. S. Hollow mesoporous hydroxyapatite nanostructures; smart nanocarriers with high drug loading and controlled releasing features. **International Journal of Pharmaceutics**, 544(1), 112-120, 2018.

[60] Mostafa, N. Y., & Brown, P. W. Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite: Structure and substitutions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 68(3), 431-437, 2007.

[61] Murugan, R., Ramakrishna, S. Development of nanocomposites for bone grafting. **Composites Science and Technology**, 65(15-16), 2385-2406, 2005.

[62] Murugesan, M., Krishnamurthy, V., Hebalkar, N., Devanesan, M., Nagamony, P., Palaniappan, M., Yuan, A. Nano-hydroxyapatite (HAp) and hydroxyapatite/platinum (HAp/Pt) core shell nanorods: Development, structural study, and their catalytic activity. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 99(1), 268-280, 2021.

[63] Nagata, F., Yamauchi, Y., Tomita, M., Kato, K. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanoparticles and their protein adsorption behavior. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 121(1417), 797-801, 2013.

[64] Nakazato, T., Tsukui, S., Nakagawa, N., Kai, T. Continuous production of hydroxyapatite powder by drip pyrolysis in a fluidized bed. **Advanced Powder Technology**, 23(5), 632-639, 2012.

[65] Oni, O. P., Hu, Y., Tang, S., Yan, H., Zeng, H., Wang, H., Ran, J. Syntheses and applications of mesoporous hydroxyapatite: a review. **Materials Chemistry Frontiers**, 7(1), 9-43, 2023.

[66] Ortiz, S. L., Avila, J. H. H., Gutierrez, M. P., Gomez-Pozos, H., Karthik, T. V. K., Lugo, V. R. Hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite microstructures. In 2017 14th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE) (p. 1-4), 2017.

[67] Pang, H., Yang, G., Li, L., Yu, J. Efficient transesterification over two-dimensional zeolites for sustainable biodiesel production. **Green Energy & Environment**, 5(4), 405-413, 2020.

[68] Perego, C., Millini, R. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. **Chemical Society Reviews**, 42(9), 3956-3976, 2013.

[69] Plantard, G., Janin, T., Goetz, V., Brosillon, S. Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 115, 38-44, 2012.

[70] Pu'ad, N. M., Haq, R. A., Noh, H. M., Abdullah, H. Z., Idris, M. I., Lee, T. C. Synthesis method of hydroxyapatite: A review. **Materials Today: Proceedings**, 29, 233-239, 2020.

[71] Qi, Y., Shen, J., Jiang, Q., Jin, B., Chen, J., & Zhang, X. The morphology control of hydroxyapatite microsphere at high pH values by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, 26(4), 1041-1046, 2015.

[72] Ramesh, S., Adzila, S., Jeffrey, C. K. L., Tan, C. Y., Purbolaksono, J., Noor, A. M., Teng, W. D. Properties of hydroxyapatite synthesize by wet chemical method. **Journal of Ceramic Processing Research**, 14(4), 448-452, 2013.

[73] Resende, N. S., Nele, M., Salim, V. M. Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite. **Thermochimica Acta**, 451(1-2), 16-21, 2006.

[74] Rezania, S., Oryani, B., Park, J., Hashemi, B., Yadav, K. K., Kwon, E. E., Cho, J. Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. **Energy Conversion and Management**, 201, 112155, 2019.

[75] Rezki, B., Essamlali, Y., Amadine, O., Sair, S., Aadil, M., Len, C., Zahouily, M. A comprehensive review on apatite-derived catalysts for sustainable biodiesel production: Classification, features and challenges. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 111913, 2024.

[76] Rhee, S. H. Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment. **Biomaterials**, 23(4), 1147-1152, 2002.

[77] Rial, R., González-Durruthy, M., Liu, Z., Ruso, J. M. Advanced materials based on nanosized hydroxyapatite. **Molecules**, 26(11), 3190, 2021.

[78] Rodríguez-Lugo, V., Karthik, T. V. K., Mendoza-Anaya, D., Rubio-Rosas, E., Villaseñor Cerón, L. S., Reyes-Valderrama, M. I., Salinas-Rodríguez, E. Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties. **Royal Society Open Science**, 5(8), 180962, 2018.

[79] Sadat-Shojai, M., Khorasani, M. T., Dinpanah-Khoshdargi, E., Jamshidi, A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. **Acta Biomaterialia**, 9(8), 7591-7621, 2013.

[80] Salma, K., Berzina-Cimdina, L., Borodajenko, N. Calcium phosphate bioceramics prepared from wet chemically precipitated powders. **Processing and Application of Ceramics**, 4(1), 45-51, 2010.

[81] Sasikumar, S., Vijayaraghavan, R. Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels—a comparative study. **Ceramics International**, 34(6), 1373-1379, 2008.

[82] Satterfield, C. N. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, second ed., McGraw Hill, New York, 2000.

[83] Seckler, M. M., Danese, M., Derenzo, S., Valarelli, J. V., Giulietti, M., & Rodríguez-Clemente, R. Influence of process conditions on hydroxyapatite crystallinity obtained by direct crystallization. **Materials Research**, 2, 59-62, 1999.

[84] Serrano, D. P., Coronado, J. M., Pizarro, P., Botas, J. Á. Advances in the design of ordered mesoporous materials for low-carbon catalytic hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry A**, 1(39), 12016-12027, 2013.

[85] Sheldon, R. A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. **Chemical Society Reviews**, 41(4), 1437-1451, 2012.

[86] Silvester, L., Lamonier, J. F., Faye, J., Capron, M., Vannier, R. N., Lamonier, C., Dumeignil, F. Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents. **Catalysis Science & Technology**, 5(5), 2994-3006, 2015.

[87] Silvester, L., Lamonier, J. F., Vannier, R. N., Lamonier, C., Capron, M., Mamede, A. S., & Dumeignil, F. Structural, textural and acid–base properties of carbonate-containing hydroxyapatites. **Journal of Materials Chemistry A**, 2(29), 11073-11090, 2014.

[88] Swain, S. K., Sarkar, D. Study of BSA protein adsorption/release on hydroxyapatite nanoparticles. **Applied Surface Science**, 286, 99-103, 2013.

[89] Taşkın, M. B., Şahin, Ö., Taskin, H., Atakol, O., Inal, A., Gunes, A. Effect of synthetic nano-hydroxyapatite as an alternative phosphorus source on growth and phosphorus nutrition of lettuce (Lactuca sativa L.) plant. **Journal of Plant Nutrition**, 41(9), 1148-1154, 2018.

[90] Trofimov, A. D., Ivanova, A. A., Zyuzin, M. V., Timin, A. S. Porous inorganic carriers based on silica, calcium carbonate and calcium phosphate for controlled/modulated drug delivery: Fresh outlook and future perspectives. **Pharmaceutics**, 10(4), 167, 2018.

[91] Tydel, D. O que é pesquisa documental? 2024. Disponível em: https://guiadamonografia.com.br/pesquisa-documental/.

[92] Vilas-Bôas, R. N., da Silva, L. L., Fernandes, L. D., Augusto, B. L., Mendes, M. F. Study of the use of hydrotalcite–hydroxyapatite as heterogeneous catalysts for application in biodiesel using by-product as raw material. **Catalysis Letters**, 150, 3642-3652, 2020.

[93] Vilas-Bôas, R. N., Fernandes, L. D., Lucchetti, L., Cipolatti, E. P., & Mendes, M. F. Use of hydroxyapatite as a support in the immobilization of Thermomyces lanuginosus lipase for application in the production of biodiesel using a by-product as lipid raw material. **3 Biotech**, 14(6), 1-13, 2024.

[94] Vilas-Bôas, R. N., Lucchetti, L., Fernandes, L. D., da S. Costa, M. A., & Mendes, M. F. Preparation and utilization of hydroxyapatite-supported Na and $CaO–CeO_2$ catalysts for biodiesel production using vegetable oil deodorization distillate as raw material. **Catalysis Letters**, 153(8), 2456-2470, 2023.

[95] Vilas Bôas, R. N., Mendes, M. F. A review of biodiesel production from non-edible raw materials using the transesterification process with a focus on influence of feedstock composition and free fatty acids. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 67(1), 5433-5444, 2022.

[96] Xie, W., Han, Y., & Tai, S. Biodiesel production using biguanide-functionalized hydroxyapatite-encapsulated-γ-Fe_2O_3 nanoparticles. **Fuel**, 210, 83-90, 2017.

[97] Xu, H. H., Wang, P., Wang, L., Bao, C., Chen, Q., Weir, M. D., & Reynolds, M. A. Calcium phosphate cements for bone engineering and their biological properties. **Bone Research**, 5(1), 1-19, 2017.

[98] Wang, M. C., Chen, H. T., Shih, W. J., Chang, H. F., Hon, M. H., & Hung, I. M. Crystalline size, microstructure and biocompatibility of hydroxyapatite nanopowders by hydrolysis of calcium hydrogen phosphate dehydrate (DCPD). **Ceramics International**, 41(2), 2999-3008, 2015.

[99] Widayat, W., Hadiyanto, H., Buchori, L., Prameswari, J., Jeksen, R. M., Cahyonugroho, J. Optimization of biodiesel production from waste cooking oil using α-Fe_2O_3/HAP catalyst via simultaneous esterification-transesterification reaction. **Energy Sources**, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 44(2), 4050-4061, 2022.

[100] Wilson, K., Hardacre, C., Lee, A. F., Montero, J. M., Shellard, L. The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis. **Green Chemistry**, 10(6), 654-659, 2008.

[101] Yan, B., Zhang, Y., Chen, G., Shan, R., Ma, W., Liu, C. The utilization of hydroxyapatite-supported CaO-CeO_2 catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, 130, 156-164, 2016.

[102] Yelten-Yilmaz, A., Yilmaz, S. Wet chemical precipitation synthesis of hydroxyapatite (HA) powders. **Ceramics International**, 44(8), 9703-9710, 2018.

[103] Yilmaz, B., Alshemary, A. Z., Evis, Z. Co-doped hydroxyapatites as potential materials for biomedical applications. **Microchemical Journal**, 144, 443-453, 2019.

[104] Yook, H., Hwang, J., Yeo, W., Bang, J., Kim, J., Kim, T. Y., Han, J. W. Design strategies for hydroxyapatite-based materials to enhance their catalytic performance and applicability. **Advanced Materials**, 35(43), 2204938, 2023.

[105] Zhang, G., Chen, J., Yang, S., Yu, Q., Wang, Z., Zhang, Q. Preparation of amino-acid-regulated hydroxyapatite particles by hydrothermal method. **Materials Letters**, 65(3), 572-574, 2011.

[106] Zhuang, Z., Aizawa, M. Protein adsorption on single-crystal hydroxyapatite particles with preferred orientation to a (b)-and c-axes. **Journal of Materials Science**: Materials in Medicine, 24, 1211-1216, 2013.

Capítulo 8

Esterificação do óleo de algodão com ácido oleico usando catalisadores de ZrO_2 e etanol

Francisco Nilson da Silva
Adriano Lima da Silva
Helder de Lucena Pereira
Mary Cristina Ferreira Alves
Herbet Bezerra Sales
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Resumo: Os catalisadores de zircônia sulfatada combinam alta acidez e estabilidade térmica, tornando-os ferramentas poderosas em uma ampla gama de processos catalíticos. Sua capacidade de fornecer alta atividade e longevidade, os torna essenciais em muitas aplicações industriais, mas é importante considerar os desafios associados à sua preparação e custo. O objetivo desta pesquisa foi obter zircônias por reação de combustão, e impregnar íon sulfato na superfície da zircônia sintetizada, a fim de se obter um catalisador sulfatado com acidez elevada. As sínteses da zircônia foram conduzidas por reação de combustão em batelada de 15 g do produto, usado como precursor o n-propóxido de zircônio IV e ureia como combustível. Os catalisadores produzidos foram caracterizados estruturalmente, quimicamente, morfologicamente e cataliticamente por técnicas como: Difração de raios X (DRX), Distribuição granulométrica (DG), Microscopia eletrônica de varreruda (MEV), Análise química (EDX), infra vermelho (FTIR) e testes catalíticos. Os catalisadores sintetizados por reação de combustão e sulfatados (ZS e ZS-IMA) são constituídos de fase majoritária monoclínica com traços da fase tetragonal, com tamanho de cristalito 25,35 nm e cristalinidade 77,6 %. Os catalisadores produzidos apresentaram morfologia homogênea, constituída de partículas finas de formatos aproximadamente esféricos, nanométricos e compactação mais acentuada após sulfatação, mediante imagens de MEV. A análise cromatográfica indicou conversões de ésteres etílicos de 27,57 % para o catalisador não sulfatado e 99,60 % para o sulfatado. Os catalisadores de zircônia têm ganhado destaque no campo da catálise devido a suas propriedades excepcionais de acidez e estabilidade. Esses catalisadores são especialmente valorizados por sua eficácia em catálise sobretudo para produção de biodiesel.

Palavras-chave: Reação de Combustão. Tecnologia de Catalisadores. Biodiesel de Algodão. Sustentabilidade. Zircônia.

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo tem como matéria-prima o petróleo, o carvão e o gás natural, e tal dependência reflete na atual preocupação com o meio ambiente, diante dos inúmeros problemas ambientais devido ao uso dos combustíveis fósseis. Aliado a isto, tem-se a especulação financeira constante quanto ao preço do barril do petróleo (Arrais Gonçalves *et al.*, 2021). Segundo Mitchell (2013), Xue *et al*. (2014) e Bose *et al.* (2024) estima-se que 87,1 % de toda a energia consumida pela humanidade são provenientes dos derivados de combustíveis fósseis, ou seja, petróleo, carvão e gás natural.

A problemática da queima de combustíveis fósseis para gerar energia, tem gerado gases e poluentes que estão contribuindo para o aumento da poluição em todo o mundo. As emissões de dióxido de carbono (CO_2), subproduto ligado à combustão de compostos que contêm carbono em sua composição, têm sido alvo de crescentes preocupações da comunidade científica, já que este gás é tido como o principal causador do efeito estufa no nosso planeta, influenciando diretamente em seu aquecimento, comprometendo assim a sustentabilidade ambiental devido as fortes alterações climáticas (Banga e Pathak, 2023).

Em consequência disto, tem-se observado um rápido avanço no desenvolvimento e na pesquisa por fontes alternativas de energias renováveis, isto é, por biocombustíveis, a exemplo do bioetanol, biogás, biodiesel e bio-óleo. Dentre estes biocombustíveis citados, o biodiesel que é proveniente dos óleos vegetais e gorduras, tem se destacado como um biocombustível promissor devido o seu caráter renovável, baixa toxicidade e reduzida emissão de gases poluentes, tais como, compostos nitrogenados e sulfurosos (Amenaghawon *et al.*, 2024).

No tocante a produção do biodiesel, as principais rotas de produção para este biocombustível são as reações de transesterificação, esterificação, craqueamento térmico e catalítico. Porém, entre estas rotas de produção, as reações de transesterificação metílica predominam no mundo. Neste processo, óleos vegetais ou sebo animal são misturados ao metanol que associados a um catalisador, produz o biocombustível. No Brasil, apesar da predominância do metanol, existem empreendimentos que utilizam a rota etílica (Dantas *et al*., 2014).

Segundo Lam e Lee (2011) e Asif *et al.* (2024), o biodiesel pode ser produzido com dois tipos de álcool: o metanol, proveniente do petróleo, ou o etanol, proveniente da cana-de-açúcar. A produção de biodiesel, com o uso do etanol, ainda está em estudo nas universidades e centros de pesquisas. Na medida em que as pesquisas apontarem para a melhor viabilidade do etanol para a produção de biodiesel, não haverá nenhuma restrição ao seu uso – pelo contrário, o Brasil, na qualidade de grande produtor de álcool combustível que é, deverá ampliar seu uso.

Uma alternativa viável frente à transesterificação metílica ou etílica é a esterificação, ao qual assume uma grande importância para a produção de biodiesel, por ser considerada uma rota tecnologicamente baseada em matérias-primas (oleaginosas) de alta acidez, a exemplo da macaúba, pinhão manso, gordura animal, dendê, soja e algodão. É importante ressaltar, que a cinética de esterificação ácida é mais favorecida do que a cinética de transesterificação ácida, devido à transesterificação ser bastante sensível à presença de ácido graxos livres no meio da reação. Desta forma, os ácidos graxos livres presentes no material graxo podem ser rapidamente convertidos em ésteres metílicos ou etílicos (Ramos *et al.*, 2011).

Quanto aos catalisadores heterogêneos, os sólidos ácidos apresentam-se como uma alternativa viável frente aos catalisadores homogêneos alcalinos ou ácidos, por não formar emulsões durante o processo de lavagem, reduzir a geração de efluentes, permitir o reuso e facilitar a separação dos catalisadores (Di Serio *et al*., 2006; Berrones *et al*., 2014). Dentre os catalisadores estudados, a zircônia sulfatada tem sido amplamente avaliada como catalisador para as reações de esterificação e transesterificação, pois quando na sua estrutura é introduzido o íon sulfato (SO_4^{2-}), ocorre um aumento na acidez e atividade catalítica, tornando-o um catalisador superácido (Fatimah *et al.*, 2022).

Além da relação do tipo de catalisador mais vantajoso, a escolha do tipo de oleaginosa também é muito importante e deve considerar aspectos econômicos (produtividade agrícola, teor de óleo no grão e custo de produção), aspectos sociais (custo da terra, empregabilidade e manejo da cultura) e ambientais (grau de mecanização, esgotamento do solo e demanda hídrica) (Okechukwu *et al.*, 2022). Dentre os diversos tipos de oleaginosas existentes no Brasil, o uso do óleo de algodão na produção do biodiesel se torna viável pelo fato da região Nordeste ser uma grande produtora do óleo de algodão, sendo um óleo usado em várias aplicações, podendo ser usado na produção de biodiesel.

Em vista disso, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar zircônia pelo método de combustão e sulfatar o material por meio de moagem de alta energia, visando à utilização destes catalisadores no processo de esterificação do óleo de algodão com ácido oleico para a obtenção de biodiesel. Observou-se também a influência do tempo reacional sobre o teor de éster produzido logo após a reação de esterificação, possibilitando assim, um estudo amplo e inovador no que se refere a preparação do catalisador, influência das fases presentes no sistema e as variações dos tempos reacionais durante a reações de esterificação.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. BIOCOMBUSTÍVEL

A substituição dos combustíveis fósseis pelas energias renováveis tem sido motivada por diversos fatores, como os ambientais, econômicos e sociais. Por este motivo, a procura por combustíveis oriundos da biomassa tem aumentado nas últimas décadas, visto que além do petróleo ser uma fonte esgotável de energia, emite grande quantidade de gases poluentes (Mathew *et al.*, 2021). Os biocombustíveis, diante disso, vem se destacando por serem fontes de energias renováveis derivados da biomassa, isto é, de produtos agrícolas como cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, resíduos de animais, biomassa florestal, entre outras fontes de matéria orgânica (Okechukwu *et al.*, 2022).

Dentre os biocombustíveis, tem-se o biodiesel com origem no século XIX, com a invenção do motor a diesel, idealizado por Rudolf Diesel, que utilizou em seu experimento um combustível à base de amendoim, apresentando-o na feira de Paris em 1900. Contudo, em razão do acúmulo de resíduos gordurosos e depósitos de carbono, os estudos de produção de combustíveis à base de óleos vegetais foram abandonados naquele momento. Somente após os choques do petróleo (quando os países produtores elevam o preço do produto internacionalmente), as fontes de energias renováveis voltaram a ser discutidas, especialmente após 1997, com o Protocolo de Kyoto, no qual os países comprometeram-se com a redução crescente dos níveis de poluição (Menezes *et al.,* 2011; Dantas *et al*., 2014).

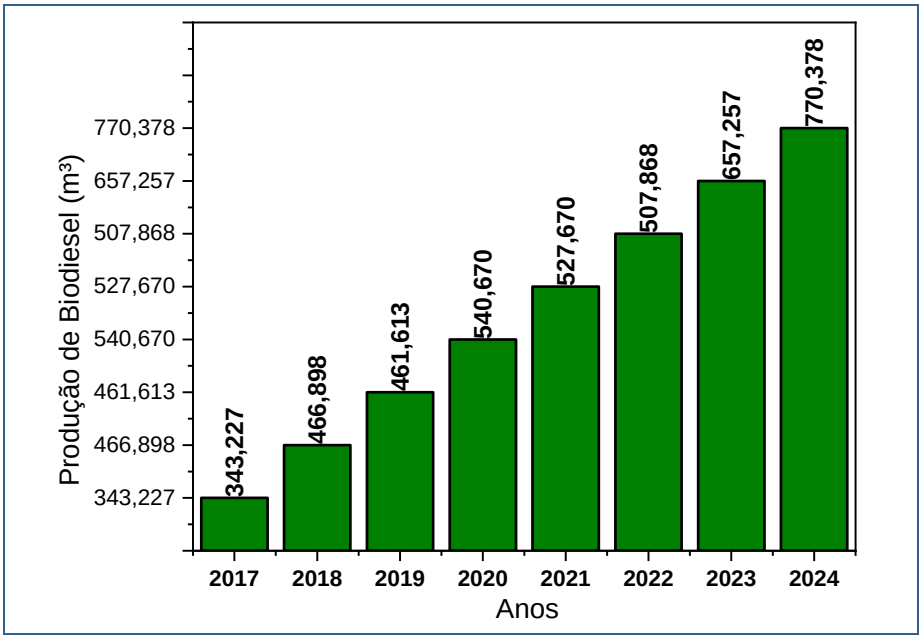
O biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias-primas vegetais ou animais. As matérias-primas vegetais são derivadas de óleos vegetais, tais como: a soja, mamona, colza (canola), palma (dendê), girassol, pinhão manso e amendoim, entre outros. As de origem animal podem ser obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Incluem-se entre as alternativas de matérias-primas os óleos utilizados em fritura. Esse biocombustível é utilizado em substituição ao óleo diesel, em percentuais adicionados no óleo diesel ou integral, nos motores à combustão dos transportes rodoviários e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica. O biodiesel compõe, junto com o etanol, uma relevante contribuição para o seguimento dos combustíveis. Ambos são denominados de biocombustíveis por derivarem de biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal que podem ser utilizada para a produção de energia) e por serem menos poluentes (Demirbas, 2009; Fátima, Pinheiro e Maia, 2010; Delai *et al*., 2014).

A ideia do uso do biodiesel no Brasil não é nova. Segundo Menezes *et al*. (2011), em seu livro sobre a produção de óleos vegetais em Pernambuco para conversão em biodiesel, esse combustível foi pioneiramente desenvolvido na Universidade Federal do Ceará em 1977, onde foi criada uma empresa, a Produtora de Sistemas Energéticos Ltda (PROERG), que implantou uma unidade piloto industrial com a capacidade produtiva de 200 litros por hora de biodiesel. Naquela época foram utilizadas diversas oleaginosas, tais como soja, babaçu, amendoim, algodão, colza, girassol, dendê, maracujá e até óleo de peixe.

Passados 28 anos desse pioneirismo no Ceará, o biodiesel foi introduzido na matriz energética pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, determinando a sua obrigatoriedade de uso em mistura com o diesel fóssil na proporção de 2 % a partir de 2008 e de 5 % a partir de 2013. A mistura de 2 % de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. A mesma lei instituiu a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) que, entre outras atribuições, é responsável pela especificação do biodiesel (Flexor, 2010; Oliveira, Leal e Abreu, 2012).

O Brasil tem potencial para ser líder mundial na produção de biodiesel, decorrente da enorme variedade de alternativas de matéria-prima para o fornecimento do óleo vegetal ou gordura animal, nenhum outro país no planeta terra é tão apropriado para diferentes culturas de oleaginosas. O avanço na produção do biodiesel pode ser observado através da projeção da demanda de biocombustíveis líquidos que será adicionado ao diesel em dias atuais, conforme Figura 1 do Ministério de Minas e Energia – MME.

Figura 1. Demanda de biodiesel entre os anos de 2017-2024.



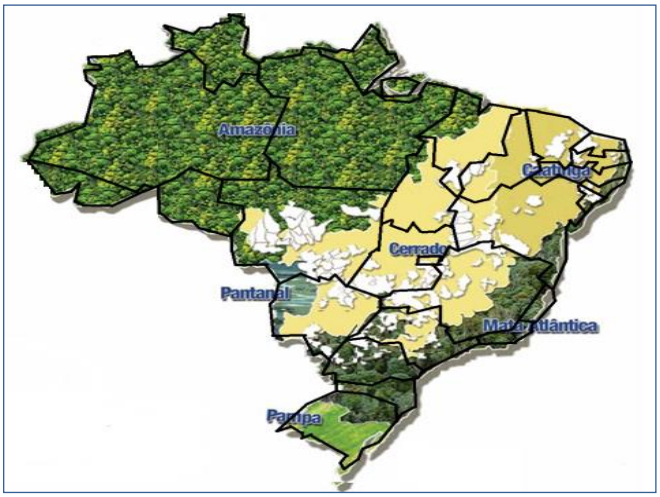
Fonte: (MME, 2024).

A Figura 1 ilustra um crescimento consistente na produção de biodiesel ao longo dos anos, indicando uma expansão significativa do setor. Esse aumento pode ser atribuído a fatores como políticas de incentivo à energia renovável, avanços tecnológicos na produção, e uma crescente demanda por combustíveis sustentáveis. Além de refletir uma tendência positiva em direção à sustentabilidade, o gráfico sugere que a indústria de biodiesel tem respondido às pressões por alternativas ao diesel de origem fóssil. No entanto, o crescimento contínuo também apresenta desafios, como garantir a sustentabilidade das matérias-primas e a eficiência dos processos produtivos.

Além do atrativo econômico, o biodiesel é vetor de qualidade ambiental. Emite 98 % menos de CO_2 (gás carbônico) do que o petróleo, não é tóxico, é cem vezes mais biodegradável que o óleo diesel comum, libera menos partículas de enxofre e não produz fumaça preta nem odores desagradáveis. Possibilita, também, a utilização dos créditos de carbono vinculados ao mecanismo de desenvolvimento limpo, decorrentes do Protocolo de Kioto (ratificado em 1997) e o uso de terras inadequadas para a produção de alimentos que podem ser utilizados como matérias-primas para produção de biodiesel (Pacheco, 2006).

A Figura 2 ilustra o mapa do Brasil com a distribuição nacional do plantio do algodoeiro.

Figura 2. Distribuição Nacional do plantio do algodoeiro.



Fonte: (Motta *et al.*, 2015).

Segundo o sexto levantamento da Conab (setembro/2015), o estado do Mato Grosso continua sendo o líder no processo produtivo, sendo seguido pelos estados da Bahia e Goiás. Outros estados, como São Paulo, Maranhão, Paraná, Ceará, Minas Gerais, Pernambuco, Rio Grande do Norte, Piauí e Paraíba, também são destaque na produção nacional dessa oleaginosa (Motta *et al.*, 2015). Diante desse cenário, a produção mundial de algodão em pluma é esperada atingir na temporada 2016/17, cerca de 23,7 milhões toneladas contra 23,65 milhões da safra 2015/2016, onde a Conab espera que em 2017 em média 800 mil toneladas (Teixeira e Neto, 2016).

2.2. ÓLEO DE ALGODÃO

A cultura do algodoeiro é uma das mais importantes no Brasil e no mundo, apresentando-se como ótima fonte de fibra para a indústria têxtil e óleo para a indústria alimentícia, além de subprodutos, gerando emprego e renda ao longo de sua cadeia produtiva. O algodoeiro é uma das plantas mais cultivadas pelo homem, sendo sua fibra o principal produto. Esta cultura tem importância socioeconômica relevante para o Nordeste brasileiro, especialmente, para a região semiárida (Lauxen, Villela e Soares, 2010).

De acordo com documentos da Embrapa Algodão (2008), essas áreas do Nordeste brasileiro zoneadas para o cultivo do algodão se destacam como possuidoras de condições climáticas favoráveis ao cultivo do algodão ecológico, por haver microrregiões que exercem um papel predominante na redução natural de pragas do algodoeiro, além de beneficiar os pequenos agricultores locais, por possuírem mão-de-obra familiar como fonte de trabalho, mantendo os mesmos na zona rural, evitando com isso, o inchamento das grandes cidades.

Segundo Andrade (2013), uma projeção do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para o algodão em pluma, indica uma produção de 1,35 milhões de toneladas em 2012/2013 e de 2,53 milhões de toneladas em 2022/2023. Essa expansão corresponde a uma taxa de crescimento de 5,1 % ao ano durante o período da projeção e a uma variação de 87,6 % na produção. O consumo desse produto no Brasil deve crescer a uma taxa anual menor que 1,0 % nos próximos dez anos, alcançando um total de 915

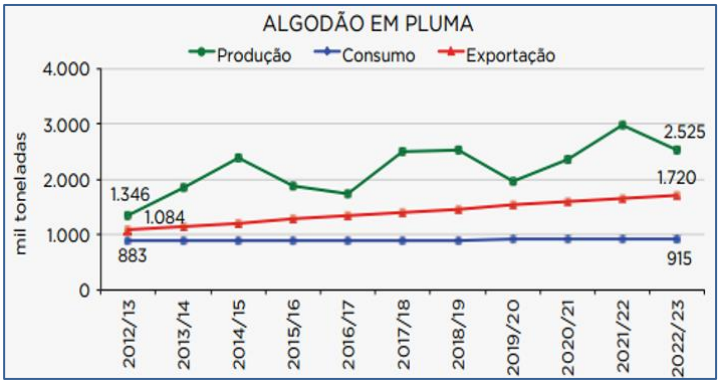
mil toneladas consumidas em 2022/2023. As exportações também têm previsão forte de expansão, 58,7 % entre 2013 e 2023. Consta como informações nessa mesma projeção, que o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), indicou que as exportações brasileiras entre 2013 e 2014 teriam aumentado 41,4 %.

Um conjunto de fatores apontados pode favorecer a produção de algodão do Brasil. O primeiro é a mudança da política do algodão na China, maior produtor mundial, que vem estimulando os produtores de grãos no país, o que tem tornado o mercado de grãos mais atrativo aos produtores chineses. Outro fator é o aumento dos salários que coloca a produção de algodão por ser uma lavoura trabalho-intensiva, em posição desfavorável em relação à produção de grãos. O terceiro fator é o deslocamento para baixo dos preços do algodão fora da China, relativamente a outras *commodities*.

De acordo com a Figura 3, é possível observar uma projeção de crescimento na produção de plumas de algodão no Brasil de 87,6 %, um aumento no consumo de 3,6 % e nas exportações de 58,7 % entre os anos de 2012 e 2023 (Andrade, 2013).

Além da fibra, são gerados vários coprodutos do algodão, como exemplos, óleo comestível e margarinas (extraídos das sementes e produzidos pela indústria alimentícia), estearina e glicerina (utilizadas pela indústria farmacêutica), e sabões (a partir da barra resultante da refinação do óleo combustível). O línter é usado nas indústrias de celulose, algodão hidrófilo, filtros, filmes e explosivos (Vainsencher, 2009).

Figura 3. Produção, Consumo e Exportação de Algodão em pluma no Brasil.



Fonte: (Andrade, 2013).

Ademais, da extração industrial do óleo, resulta uma torta que é usada na alimentação animal (uma das rações mais ricas em proteínas), o farelo é utilizado como adubo nitrogenado, a casca é usada como combustível e, finalmente, como último subproduto da combustão, deixa uma cinza com elevado teor de potássio (Vainsencher, 2009).

O óleo de algodão é um subproduto advindo do processamento da semente, coproduto este proveniente do beneficiamento da pluma do algodoeiro. Esta matéria-prima é a mais importante para a produção do biodiesel nacional, ficando atrás, apenas, da soja e do sebo bovino. A soja continua sendo a principal matéria-prima utilizada, correspondendo a 77,7 % do total, seguida de gordura animal com 18,8 %, 2 % de óleo de algodão e outros materiais graxos, com participação de 1,5 % do total (Schirmer e Ribeiro, 2017).

A composição do óleo de algodão consiste substancialmente de ácidos graxos C-16 e C-18, os quais apresentam não mais do que ligações duplas. Ademais dessas informações, o perfil dos ácidos graxos é tipicamente constituído de grupos de ácidos oleicos e linoleicos, os quais totalizam quase 75 % dos ácidos graxos. Apesar disso, a vantagem do óleo de algodão em relação às outras culturas é o preço. O custo para produzir biodiesel a partir do algodão é um dos mais baratos do mundo (Royo, 2010; Silva, 2011).

A Tabela 1 descreve as principais oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil durante os anos de 2011-2021.

Tabela 5. Características das principais oleaginosas utilizadas como matéria prima para a produção de biodiesel no Brasil (2011-2021).

Matéria-prima	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Óleo de soja	81%	75%	73%	75%	76%	77%	70%	70%	68%	71%	72%
Gorduras animais	14%	18%	21%	21%	20%	17%	17%	16%	14%	12%	11%
Óleo de algodão	3%	5%	2%	2%	2%	1%	0%	1%	1%	2%	2%
Óleo de fritura usado	0%	1%	1%	1%	0%	1%	1%	2%	2%	1%	2%
Matérias-primas diversas	0%	0%	0%	0%	0%	1%	1%	2%	4%	3%	3%
Outros materiais graxos	2%	2%	2%	1%	1%	4%	10%	10%	11%	12%	12%

Fonte/Elaboração: ANP/ABIOVE – Coordenadoria de Economia e Estatística. Nota: Dados disponíveis até dezembro de 2021.

Os dados apresentados indicam que, entre 2011 e 2021, o óleo de soja foi consistentemente a principal matéria-prima utilizada, representando entre 70 e 81 % do total. Apesar de uma leve queda ao longo dos anos, manteve-se em uma posição dominante. As gorduras animais, embora tenham começado com 14 % em 2011 e atingido um pico de 21 % em 2013 e 2014, sofreram uma redução gradual, caindo para 11 % em 2021. O óleo de algodão teve uma participação modesta, com variações entre 0 e 5 %, demonstrando uma presença instável ao longo do período. O óleo de fritura usado e matérias-primas diversas, por outro lado, tiveram um leve aumento, enquanto "outros materiais graxos" apresentaram um crescimento significativo, passando de 2 % em 2011 para 12 % em 2021. Esses dados refletem uma diversificação gradual na utilização das matérias-primas ao longo do tempo.

Mediante a Tabela 1, é possível observar que apesar da existência de várias oleaginosas favoráveis à produção de biodiesel no Brasil, nem todas essas apresentam uma produtividade relevante alta para suprir a demanda de produção nacional, como é o caso da soja, sebo bovino e algodão.

O biodiesel pode ser obtido por dois processos principais: transesterificação e esterificação. A Transesterificação é o método mais comum, no qual óleos vegetais ou gorduras animais reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, como hidróxido de sódio ou potássio, para formar ésteres de ácidos graxos (o biodiesel) e glicerol como subproduto.

Esterificação, por outro lado, é um processo que ganha destaque especialmente quando se utiliza matérias-primas que contêm ácidos graxos livres, como óleos de baixa qualidade ou resíduos industriais. Nesse processo, os ácidos graxos livres reagem

diretamente com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido, como o ácido sulfúrico, formando ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e água como subproduto. A esterificação é particularmente importante porque permite a utilização de óleos com alto teor de ácidos graxos livres, que seriam problemáticos na transesterificação, aumentando assim a disponibilidade de matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel.

O processo catalítico empregado na esterificação é feito na intenção de acelerar o tempo da reação, e em determinadas condições o uso de catalisadores auxilia na obtenção de melhores rendimentos. Na esterificação os catalisadores básicos não podem ser utilizados, pois isso gera formação de sabão devido à neutralidade dos ácidos graxos. Com o uso da catálise ácida é necessária uma neutralização deste ácido na reação. Do contrário, havendo indícios desse catalisador no produto final, este poderá provocar a corrosão em peças dos motores (Okechukwu *et al.*, 2022; Okolie *et al.*, 2022). Entre os catalisadores mais utilizados estão os ácidos sulfúricos e sulfônicos, por atuarem como precursores catalíticos para a espécie alcóxido que efetivamente catalisa a reação (Lisboa, 2010).

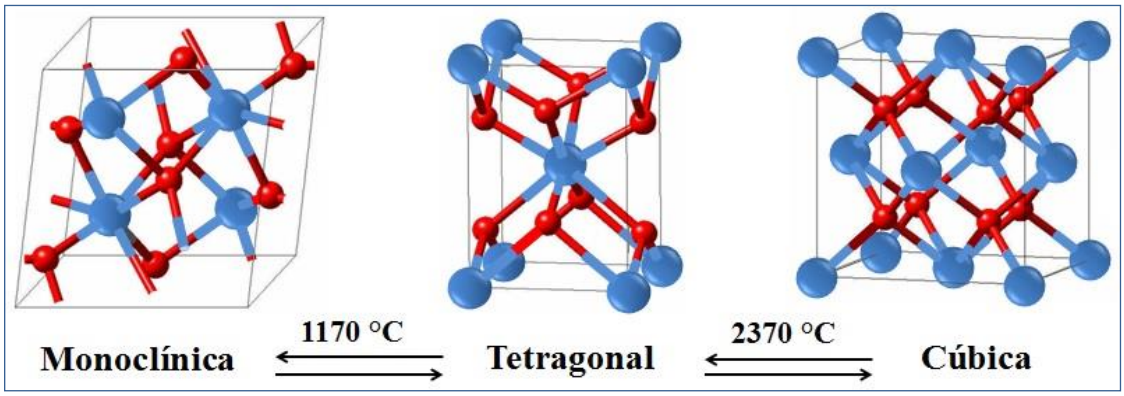
No caso da reação de esterificação, o uso de ácidos minerais fortes, como ácido clorídrico e/ou sulfúrico, poderá comprometer a infraestrutura da indústria, devido ao ataque destes ácidos aos reatores e tubulações (Mathew *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2024). Diante disso, vários são os catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados na obtenção do biodiesel. Segundo Yan *et al.* (2010), estes podem ser classificados em catalisadores heterogêneos sólidos básicos e ácidos. Por sua vez, no que diz respeito a sua natureza química podem ser classificados em ácidos/bases de Lewis ou Brönsted (Silva, 2011).

2.3. ZIRCÔNIA (ZRO_2)

Estudos na literatura relatam que a zircônia (ZrO_2) sulfatada como catalisador heterogêneo é utilizada na produção de biodiesel (Kansedo *e Lee*, 2012; Silva *et al.*, 2017).

A zircônia é um óxido que não é encontrado na sua forma pura na natureza, mas é encontrado nos minerais baldeleíta e zirconita ($ZrSiO_4$), que são as principais fontes deste material (Silva *et al.*, 2013). Quando pura é um material polimorfo, apresentando três estruturas cristalinas mais comuns: monoclínica (m), tetragonal (t) e cúbica (c) (Boudjennad *et al.*, 2012), como observado na Figura 4, podendo ainda ser encontrada em outra estrutura cristalina menos comum denominada ortorrômbica (o) (Zhu *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2014).

Figura 4. Fases cristalinas da zircônia pura (os círculos cinza representam os átomos de Zr, e os círculos vermelhos, os átomos de O).



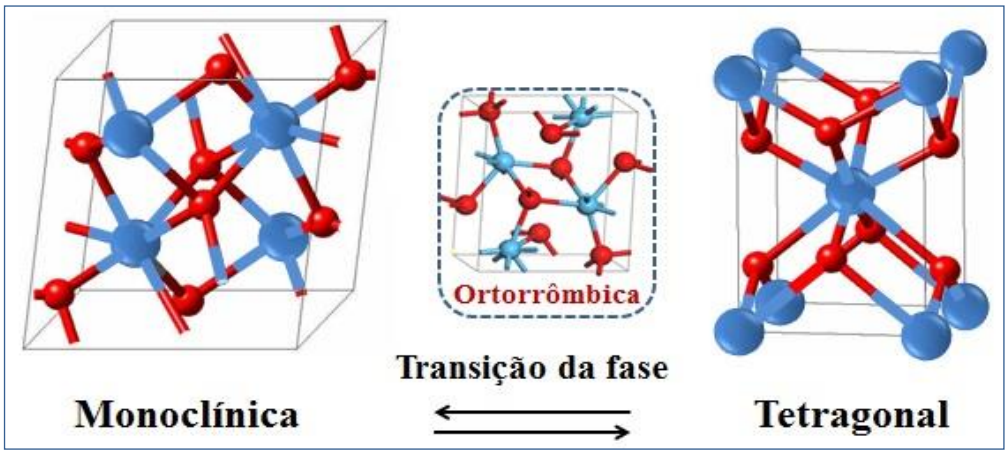
A fase monoclínica é estável até aproximadamente 1170 °C. Em temperaturas mais altas transforma-se em tetragonal, a qual é estável até 2370 °C, quando se transforma em cúbica de faces centradas (Silva *et al.*, 2013).

O método de síntese pode influenciar a transição de fase da zircônia fazendo com que a fase tetragonal ocorra em temperaturas inferiores a 1170 °C, assim como pode ocorrer o surgimento de uma fase ortorrômbica entre a transição da fase monoclínica para tetragonal, e consequentemente pode também causar alterações na morfologia das amostras sintetizadas, o que resulta em alterações nas propriedades da ZrO_2 (Fatimah *et al.*, 2022).

Há considerável contradição sobre as fases da ZrO_2, pois a existência dessas fases relatadas na Figura 10 estão relacionadas apenas com a zircônia pura encontrada em minerais baldeleíta e zirconita ($ZrSiO_4$) à pressão ambiente, favorecida termodinamicamente em centenas de anos. As ZrO_2 produzidas comercialmente ou através de outras técnicas de obtenção, a exemplo de sol-gel, método Pechhini, reação de combustão, entre outros, vêm demostrando que as fases monoclínica e tetragonal não são tão estáveis como se afirmam na literatura, o que impulsiona a busca por estabilizadores para manter essas fases estáveis para uma determinada finalidade. Segundo Feder *et al.,* (2003), ao estudarem as propriedades mecânicas e a microestrutura de uma ZrO_2 dopada com Y_2O_3, relataram que a transformação da fase tetragonal para a fase monoclínica é de natureza martensítica, ao qual envolve uma expansão volumétrica anisotrópica em torno de 4 %, referente ao aumento brusco nos parâmetros de rede da célula unitária tetragonal para a monoclínica.

Trubelja, Potter, Helble, (2010), estudando a obtenção de ZrO_2 ortorrômbica pelo método sol-gel, afirmaram que quando se altera a temperatura e a pressão acima de 3,5 GPa ocorre uma mudança de fase da monoclínica para a fase ortorrômbica. A fase ortorrômbica pode ocorrer devido a uma transição de fases da monoclínica para a tetragonal, conforme pode ser observado na Figura 5.

Figura 5. Transição de fases da monoclínica para tetragonal.



Silva *et al.* (2015) ao sintetizar e sulfatar ZrO_2 para obtenção de catalisadores para uso na esterificação para produção de biodiesel, observaram a presença da fase tetragonal após a sulfatação entre as temperaturas de 500 e 600 °C. Os autores mostraram que a sulfatação influenciou a transição de fase monoclínica para tetragonal indicando que o método de síntese e modificações no método possibilita a transição de fase da monoclínica para tetragonal em temperaturas bem abaixo de 1170 ^{o}C.

A ZrO_2 é um material versátil e usado em diferentes setores tecnológicos como na engenharia, medicina, odontologia e na catálise, devido suas propriedades mecânicas (elevada resistência a flexão, alta tenacidade à fratura, alto módulo de elasticidade e alta resistência ao desgaste), alta estabilidade química, biocompatibilidade e excelente aparência estética (Chevalier *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013), o que a torna um material bastante versátil em suas características e possibilita o uso em várias aplicações tecnológicas, tais como revestimento refratários (Kusiorowski, 2020), material semicondutor (Heshmatpour *e* Aghakhanpour, 2011), membranas (Fang *et al.*, 2012) prótese e implantes dentários (Thompson *et al.*, 2011) e ortopédicos (Lee e Liu, 2013), materiais biológicos (Zhang *et al.*, 2010), pigmentos (Hu *et al.*, 2021), dispositivos piezoeléctricos (Veved *et al.*, 2020), sensores de oxigênio (Deshmane e Adewuyi, 2012), suporte de catalisadores (Añez *et al.*, 2009) e como catalisador para biodiesel (Morales *et al.*, 2012).

No trabalho de Khatri, Mishra e Rani, (2010), sobre síntese e sulfatação da zircônia como catalisador para reações de benzilação, foi citado que a zircônia é bem cotada na catálise devido à alta acidez, induzida por sulfatação, sendo utilizada em diferentes processos industriais, tais como isomerização de hidrocarbonetos, acilação de Friedel Crafts, aquilação e esterificação.

Em produção de laboratório vários métodos alternativos são utilizados para se obter zircônia, pode-se citar como os mais comuns o método sol-gel (Heshmatpour *e* Aghakhanpour, 2011), método Pechhini (Grzebielucka *et al.*, 2010) e o método de reação de combustão (Costa *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013; Silva *et al*., 2017).

2.4. REAÇÃO DE COMBUSTÃO

A técnica de síntese por reação de combustão encontra-se ancorada nos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, em um combustível como reagente redutor. Dentre as fontes de íons, os nitratos metálicos são os sais mais usados por serem solúveis em água e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, possibilitando uma excelente homogeneização da solução (Jain *et al.,* 1981).

A síntese por reação de combustão é uma técnica de processamento, através da qual reações exotérmicas são utilizadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo baseia-se no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica ocorre, tornando-se autossustentado e resultando no produto final dentro de um curto período de tempo. Em um processo de combustão convencional, por exemplo, forçado a combustão, a ignição ocorre devido à adição de energia local a partir de uma fonte externa, como um fio elétrico, faísca ou chama (Costa *et al.,* 2009).

O processo de síntese por reação de combustão, tem se destacado para produção de sistemas cerâmicos, pois favorece a obtenção de produtos de forma simples e rápida. Além de possibilitar na maioria dos casos, a obtenção de produtos com tamanho de partículas nanométricas, elevada área superficial e alto grau de pureza, homogeneidade química (favorecida pela solubilidade dos sais em água) e com boa cristalinidade. Têm-se o fato dela requerer menor energia em comparação aos processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais, e ainda a redução significativa do tempo para poucos minutos de processamento, não requer múltiplas etapas. Além do mais, o custo da técnica é relativamente baixo e normalmente induz a formação de produtos com estrutura e composição esperadas. Pela reação de combustão pode-se realizar a preparação de produtos em bateladas em escala piloto (Costa e Kiminami, 2012; Diniz *et al.*,2017).

O método de combustão é autossustentável após o início da reação e atinge elevadas temperaturas, ou seja, é baseado no princípio de que, uma vez iniciada a combustão por fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, garantindo a cristalização e formação do produto em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam, por exemplo, óxidos como produto final, num curto período de tempo (Costa *et al.*, 2009). O uso dessa técnica na síntese foi desenvolvido mediante a utilização de reagentes de fácil oxidação e de combustíveis que atuam como reagentes redutores, como por exemplo, a ureia.

De acordo com Zhang e Stangle (1994), o tempo e a temperatura de chama da combustão são importantes parâmetros que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese. A temperatura da chama varia de material para material e a priori é determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. Segundo Costa *et al.* (2009), estes parâmetros são diretamente dependentes de vários fatores como a exemplo, o tipo de precursor utilizado, o tipo de recipiente, a fonte de aquecimento externo e a quantidade e o tipo de combustível utilizado durante a síntese por reação de combustão, e que estes fatores variam de sistema para sistema. Assim, é possível alterar a cinética da reação de combustão e consequentemente alterar a temperatura e tempo de combustão mediante a otimização destes fatores. Leal *et al*. (2011) reportaram que o controle da temperatura e tempo de combustão assume severa importância na síntese por reação de combustão, visto que as características finais do produto sintetizado, como estrutura

cristalina, tamanho e distribuição de partícula, grau de aglomeração e área superficial dependem diretamente destes dois parâmetros. Segundo Costa *et al*. (2003) e Costa *et al*. (2007), independentemente do tipo de material a ser obtido, seja esse óxido ou não óxido, e do tipo de aquecimento externo utilizado para ativação da reação, se faz necessário a utilização de um combustível, para que haja a autoignição e consequente combustão. A escolha do combustível ideal para a preparação do produto de um determinado sistema cerâmico está atrelada principalmente ao custo, porém outros fatores são importantes, tais como a valência, massa molecular (tamanho da cadeia orgânica), facilidade de utilização e comercialização também influenciam a obtenção do produto final.

Diante de toda essa contextualização quanto à relação dos catalisadores mais versáteis e quanto à escolha de matérias-primas oleaginosas mais adequadas, a zircônia sulfatada quando utilizada como catalisador heterogêneo na esterificação do óleo de algodão, desponta como uma promissora tecnologia e oferece um exponencial crescimento das pesquisas na área de catálise.

3. METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados catalisadores de ZrO_2, obtidos através do método de síntese de reação de combustão e sulfatados em moinho de alta energia, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Amostras e métodos de obtenção dos catalisadores de zircônia.

Amostra	Métodos de obtenção dos catalisadores de zircônia
ZS	Sintetizada por reação de combustão
ZS-IMA	Sulfatadas com íon sulfato (usando Impregnação em Moinho Atritor + calcinação)

Para a obtenção dos catalisadores de zircônia por meio da síntese via reação de combustão (ZS), seguida pela sulfatação (ZS-IMA) e subsequentes testes catalíticos de esterificação para todas as amostras, foram utilizados os reagentes listados na Tabela 3.

Tabela 3. Reagentes utilizados no procedimento experimental.

Reagentes	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (%)
n-propóxido de zircônia	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	327,57	70
Ureia	$CO(NH_2)_2$	60,06	89
Etanol (álcool etílico)	C_2H_5OH	46,07	95,5
Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	282,47	85 – 95
Nitrato de Ítrio (III) hexahidratado	$Y(NO_3)_3.6H_2O$	383,01	99,9
Sulfato de amônio	$(NH_4)_2SO_4$	132,14	99

3.2. MÉTODOS

3.2.1. OBTENÇÃO DO CATALISADOR ZS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

O primeiro passo foi sintetizar ZS em grande quantidade, em escala acumulada de 150 g, por reação de combustão. Para isto, foi usado o precursor n-propóxido de zircônio $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ como agente oxidante e a ureia (combustível) como agente redutor. Como fonte de aquecimento externo foi usado uma base cerâmica com resistência em espiral (temperatura máxima média de aproximadamente 782 °C), e um recipiente com capacidade de produção de 15 g do produto/batelada.

A composição estequiométrica da mistura dos precursores foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, com base na química dos propelentes e explosivos, considerando a relação reagente oxidantes/redutor equivalente à unidade, $\phi = 1$ (Jain *et al.*, 1981).

As quantidades estequiométricas dos reagentes para síntese da amostra ZS foram: 1 mol de n-propóxido de zircônio e 12 mols de ureia. Como n-propóxido de zircônio é líquido, foram utilizados 6,19 mL de n-propóxido de zircônio e 14,41 g de ureia.

3.2.2. PROCESSO DE IIMPREGNAÇÃO DO ÍON SULFATO NA ZRO_2 ATRAVÉS DE MOINHO ATRITOR

Foi usado um moinho de bolas da marca Fisatom, modelo 712, para uma homogeneização da ZrO_2 com 30 % $(NH_4)_2SO_4$, a partir do movimento contínuo de rotação (700 rpm) e atrito entre as bolas sobre o produto [ZrO_2 + $(NH_4)_2SO_4$ + H_2O] por um período de 20 minutos. Dessa forma esperou-se que o íon sulfato tivesse uma maior aderência sobre a superfície da ZrO_2. Ao término deste procedimento, a mistura foi seca em estufa a 110 °C por 24 horas para, posteriormente, serem calcinadas em forno mufla a 600 °C por 3 horas, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C/min.

3.3. CARACTERIZAÇÕES

3.3.1. TEMPO E TEMPERATURA DE REAÇÃO

A temperatura da reação de combustão foi medida através de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ± 2°C), de maneira que a temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 e 5 segundos entre cada medição, de forma *on-line*. O início da medição da temperatura da reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes, e o final da medição da temperatura de reação foi após atingir a temperatura máxima da chama de combustão. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250 ^oC a 1700 ^oC, e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo de combustão foi medido através de um cronômetro digital (marca Technos).

3.3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade, tamanho de cristalito dos catalisadores (ZS e ZS-IMA) foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X BRUKER modelo D2 Phaser, (radiação Cu K) e voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área

integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do *software* DIFFRAC.EVA com base na linha de alargamento de raios X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (Sekar *et al*., 1998). A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O ensaio foi realizado no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMa/UFCG.

3.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os aspectos morfológicos dos catalisadores (ZS e ZS-IMA) foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), marca Philips, modelo Megellan 400 L, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMA/UFSCar.

3.3.4. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (DG)

Com a finalidade de se controlar a distribuição do tamanho de partículas dos catalisadores em análise, foi utilizado à técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) para determinar o tamanho das partículas. O equipamento utilizado foi o analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific), que dependendo das propriedades físicas dos catalisadores, possui uma faixa dinâmica de medição de 0,3 nm a 8000 nm. Ressaltando que o limite inferior é influenciado pela concentração, pela intensidade de dispersante de luz da amostra e pela presença de partículas grandes e indesejadas. Já o limite superior é influenciado pela densidade da amostra, pois a técnica de dispersão de luz dinâmica é modelada de acordo com todos os movimentos Brownianos, e não pelo assentamento gravitacional. O espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UEMa/UFCG.

3.3.5. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

A determinação da área superficial específica dos catalisadores (ZS e ZS-IMA) foram realizadas pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). A partir de isotermas de adsorção de gases foi possível obter as características de suas texturas, sendo utilizado um equipamento modelo Nova 3200e, marca Micromeritics, do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte Equação 1 (Reed, 1995):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente por Reed (1995) e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

A densidade teórica (ρ) utilizada foi de 5,606 g/cm^3 para a zircônia monoclínica, obtida de acordo com a ficha cristalográfica JCPDF 65-2357, do pacote de dados do programa da SHIMADZU. O volume de poro e o diâmetro de poro foram calculados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Helenda (BJH).

3.3.6. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR dos catalisadores (ZS e ZS-IMA) foram obtidos usando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, com faixa de leitura entre 4000 e 400 cm^{-1}. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características da zircônia obtida por reação de combustão. A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para testar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos da molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula. O ensaio foi realizado no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMa/UFCG.

3.3.7. ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras (ZS e ZS-IMA) foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Esse ensaio foi realizado no LCM (Laboratório de Caracterização de Materiais) da UAEMa/UFCG.

3.4. TESTES CATALÍTICOS

Para avaliação da atividade catalítica, as amostras (ZS e ZS-IMA) foram testadas nas reações de esterificação do óleo de algodão em presença de etanol (como agente de alcoólise). A escolha do etanol foi com o objetivo de se obter um combustível totalmente renovável, já que o metanol é proveniente de fontes não-renováveis, a exemplo do petróleo.

No processo da esterificação foram utilizados 30 g de uma fonte lipídica, composta de óleo de algodão refinado (0,4 mg KOH g $^{-1}$), adquirido em comércio local, com ácido oleico (Vetec P.A), essa mistura foi para simular um óleo residual com índice de acidez de 15 % em ácido oleico (Chung e Park, 2009).

A quantidade dos catalisadores testadas como catalisadores foi calculada em relação a massa da mistura (85 % de óleo algodão e 15 % de ácido oleico). As condições reacionais para síntese do biodiesel foram velocidade de agitação 1000 (RPM), Temperatura 180 (°C), Quantidade de catalisador 3 (%), Relação óleo/álcool 1:12 e Tempo de reação 3 (h).

Os testes foram realizados em triplicata para cada amostra no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG e foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borosilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. O aquecimento e a agitação do sistema foram promovidos por uma placa

modelo IKA C-MAG HS 7, e a agitação mediante uma barra magnética de aproximadamente 2,5 cm, conforme Figura 6.

Figura 6. Reator de aço inox utilizado nas reações de esterificação.

O produto reacional obtido na reação de esterificação foi reservado em um funil de decantação para a separação de fase e lavagem com água destilada (10 repetições). Finalizada a lavagem o produto reacional foi centrifugado por 25 minutos a 9000 rpm's, com finalidade de separar resíduos de água e/ou catalisador sólido remanescentes. Com a conclusão dessa etapa, o produto reacional foi acondicionado em um tubo eppendorf de 1,5 mL para ser conservado em geladeira a temperatura entre 6 e 10 °C. Posteriormente o produto reacional foi analisado em cromatografia gasosa. O restante, proveniente da mesma reação, foi acondicionado em vidro com vedação, em volto de papel alumínio, para análises futuras de possíveis degradações dos ésteres etílicos.

3.4.1. CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS DA ESTERIFICAÇÃO

Os produtos resultantes da reação de esterificação foram analisados quanto ao percentual de conversão em éster etílico, e também quanto a triacilglicerídeo. Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas FID (Flame Ionization Detection), em uma coluna capilar curta, de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm). A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10°C/min. O gás de arraste empregado foi o H_2 de alta pureza. Os resultados foram obtidos em triplicata.

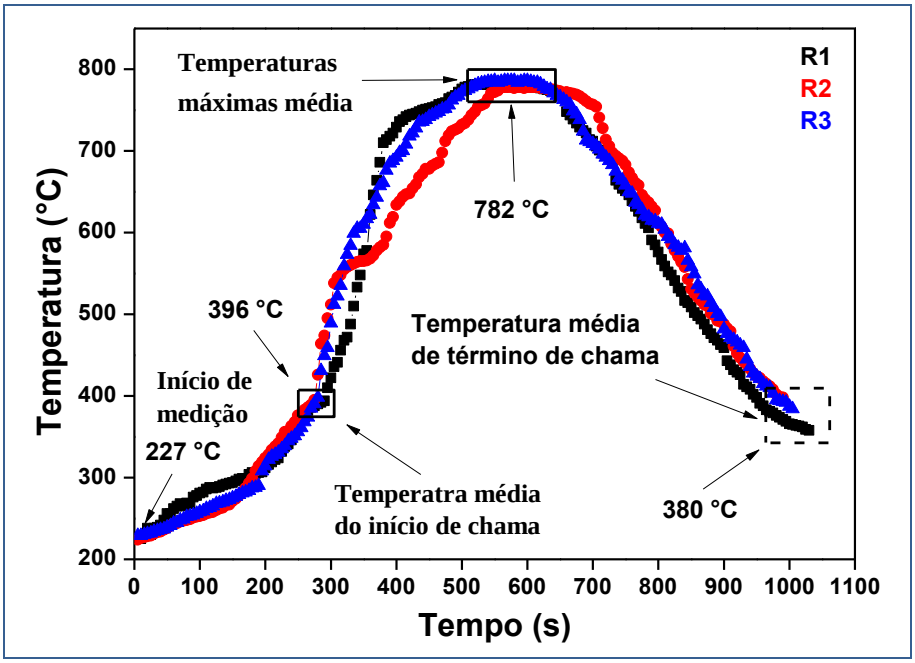
O preparo das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 µL da solução no equipamento. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc. O cromatógrafo pertence ao LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMa/UFCG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

Na Figura 7, encontra-se ilustrada a variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção dos catalisadores de zircônias sintetizadas. As reações de combustão foram feitas em triplicata e designadas por R1, R2 e R3, de modo a se obter o comportamento da temperatura em função do tempo reacional com maior precisão e a partir desse comportamento se determinar os valores de temperatura máxima de combustão (T_{max}), tempo de chama de combustão (tch) e tempo reacional (tr). O produto de três reações de combustão foi misturado, resultando assim no produto final das ZrO_2 obtidas em um dia de produção, designados por ZS.

Figura 7. Temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção da amostra ZS em triplicata.



Verifica-se para a reação R1 que nos primeiros segundos ocorreu uma oscilação crescente na temperatura até os 290 s, atingido valor de temperatura de 396 °C. A partir deste tempo, observa-se uma subida brusca da temperatura atingindo o valor máximo de 782 °C em aproximadamente 600 s de reação, permanecendo 75 s em temperatura máxima. Seguidamente a temperatura cai até cessar a chama em 1030 s (T = 380 °C). Então, calculando-se pelo gráfico o tempo total de reação de 740 s (equivalente a 12,33 min), considerando-se o momento que inicia a chama em 290 s e o momento em que cessa em 1030 s (17,17 min).

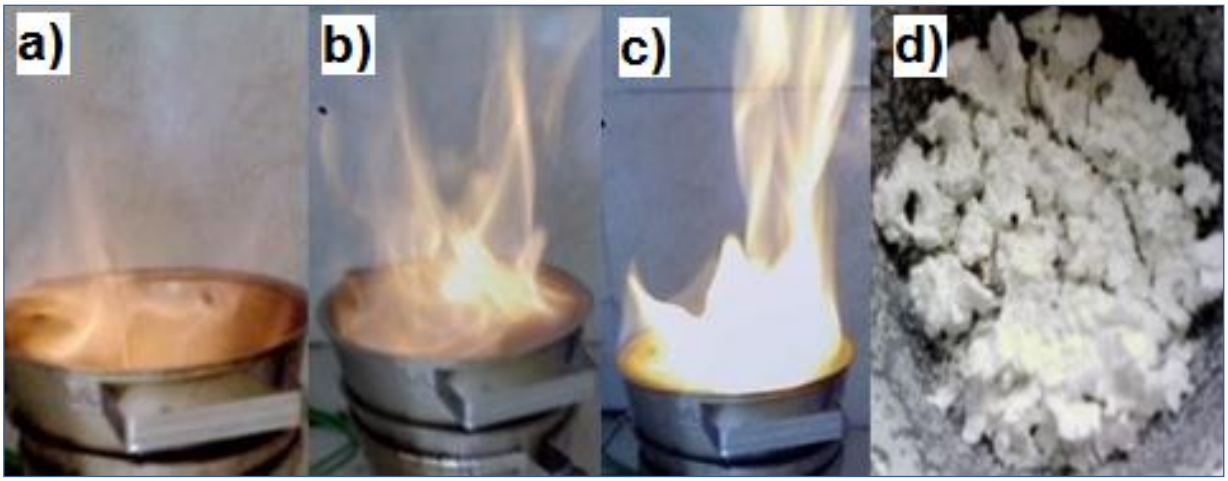
Para a reação R2, observa-se também uma oscilação crescente na temperatura até 275 s de reação, onde foi marcada uma temperatura de 395 °C. Logo após ocorreu uma subida brusca na temperatura, atingindo o valor máximo de 778 °C em 594 s (9,9 min) de reação, mantendo-se praticamente constante por aproximadamente 65 s. Em seguida houve uma queda da temperatura até cessar a chama em 990 s (T = 398 °C). Então, com os dados relatados, obteve-se uma chama de 715 s (aproximadamente 11,92 min) em uma reação que durou 990 s (16,5 min).

Na reação R3, observou-se que a temperatura seguiu praticamente o mesmo comportamento inicial das demais reações, em que ocorreu um crescimento oscilante até 280 s (T = 398 °C), seguida por uma subida brusca da temperatura até atingir o pico máximo de 786 °C em um intervalo de 578 s (9,6 min), onde permaneceu por 55 s nessa mesma temperatura. Em seguida houve uma queda da temperatura até cessar a chama em 1005 s (T = 384 °C). O tempo de chama foi de 725 s (aproximadamente 12,08 min) em uma reação que durou 1005 s (16,75 min).

Portanto, os resultados obtidos com as aferições do tempo e da temperatura durante as sínteses, comprovam a eficiência do processo da reação de combustão para obtenção de ZrO_2, de forma rápida, simples e em temperaturas inferiores a 790 °C.

A Figura 8 ilustra a síntese de reação por combustão.

Figura 8. Fotografias: (a, b, c) coloração e intensidade da chama experimental de combustão na reação R1 para se obter a amostra ZS e (d) produto final obtido.



Pode-se observar uma variação na tonalidade da cor da chama, em que esta variou de um amarelo alaranjado escuro, (Figura 8a), até um amarelo mais esbranquiçado, quando a chama se tornou mais intensa, conforme pode ser observado na Figura 8c. Essa variação na tonalidade da chama é baseada no efeito de que quando uma quantidade de energia em forma de calor é fornecida a um determinado elemento químico, parte dos elétrons presentes na última camada de valência de um átomo acaba retendo esta energia, passando assim para outra camada mais externa em um estado mais excitado. O retorno desses elétrons para camada de origem acaba liberando uma radiação em forma de energia, liberando um clarão nas chamas de combustão.

Quando os elétrons liberam a energia recebida, isto origina um comprimento de onda na faixa do espectro de cores magnéticas e que é visível ao olho nu. Tomando como base esses espectros de cores, verifica-se que a energia varia inversamente proporcional ao comprimento de onda, de modo que no intervalo de 577 a 597 nm tem-se uma cor amarela, e no intervalo de 597 a 622 nm se observa uma cor alaranjada (Hamblin e Huang, 2013). Segundo Stanffer, Dolan e Newman (2007), quando estudaram a análise de resíduos do fogo, reportaram que a cor laranja, mais escura, que a chama está relacionada à queima de partículas de carbono, resultante de uma combustão incompleta. Já a cor

laranja brilhante, ocorre quando a quantidade de oxigênio é ligeiramente reduzida no processo de combustão, acarretando assim uma redução de fuligem quase inexistente.

Na Tabela 4, encontram-se as características observadas durante as reações em triplicata da síntese de combustão, tais como, a cor da chama, o tempo da chama (Tch), a temperatura máxima da chama (Tmax), o tempo total da reação (Tr), presença de gás, aspecto e cor do produto produzido. Os valores reportam a média dos parâmetros obtidos nas três reações.

Tabela 4. Cor, tempo e temperatura de reação e aspecto da amostra ZS.

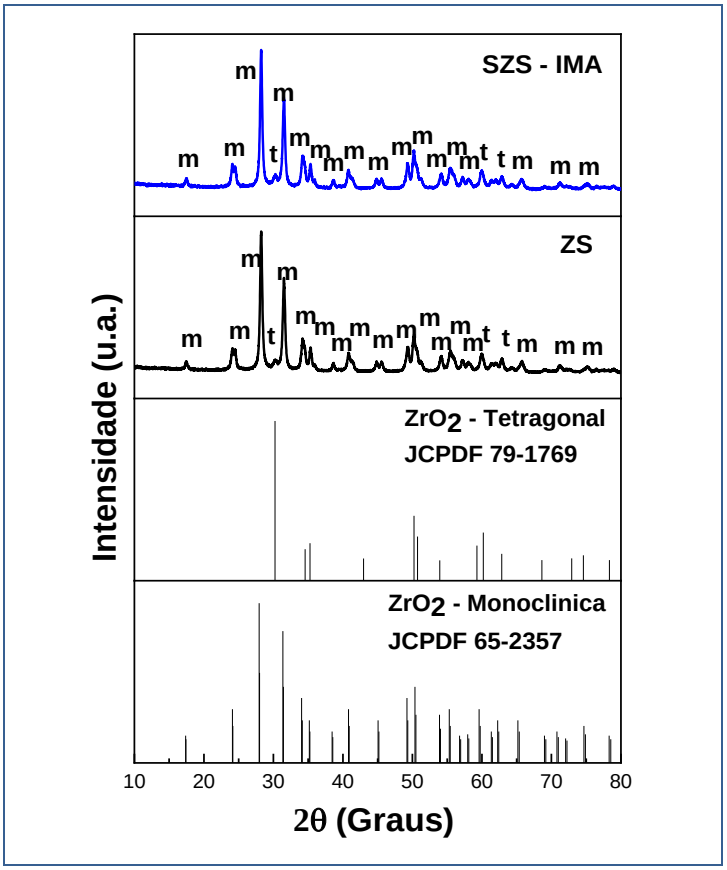
Caraterísticas observadas durante a reação de combustão	
Cor da chama	Amarela
Tch	727 s ou 12,12 min
Tmax	782 °C
Tr	1008 s ou 16,80 min
Gás	Visivelmente quase inexistente
Aspecto do produto	Flocos
Cor do gás	Branco

Durante a reação de combustão, observou-se uma chama amarela intensa, indicando uma possível presença de impurezas ou uma combustão incompleta. O tempo de combustão total (Tch) foi de 727 segundos, ou aproximadamente 12,12 minutos, enquanto a temperatura máxima (Tmax) alcançou 782 °C. O tempo de resfriamento (Tr) foi de 1008 segundos, ou 16,80 minutos. Notou-se que o gás produzido era visivelmente quase inexistente e o aspecto do produto final consistia em flocos. A cor do gás, quando presente, era branca, o que pode sugerir uma composição predominantemente de vapor d'água ou outros produtos da combustão.

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 9 ilustra os difratogramas de raios X para a ZrO_2 sintetizada (ZS) e sulfatada (ZS-IMA).

Figura 9. DRX dos catalisadores de ZrO_2: ZS e ZS-IMA.



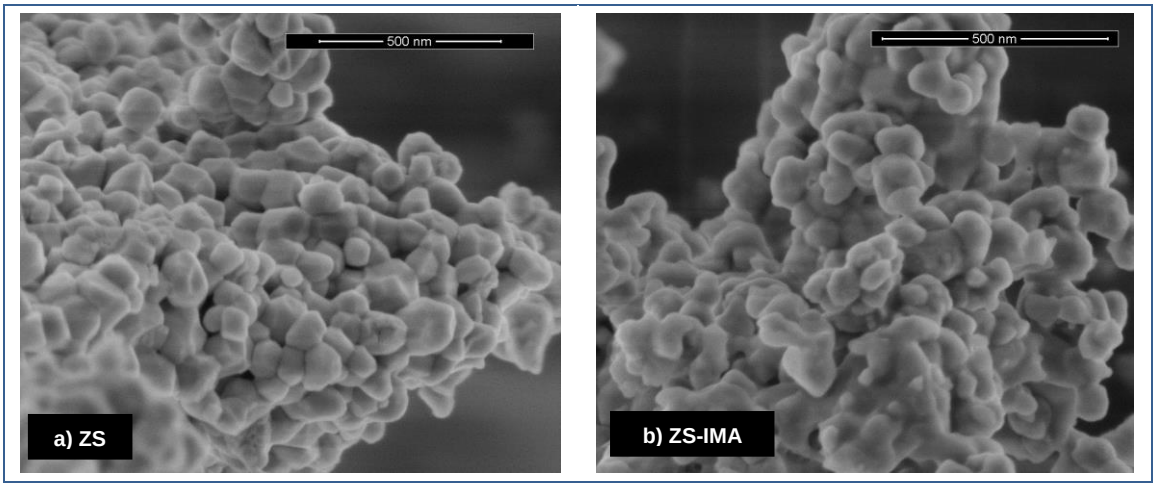
Pode-se observar nos difratogramas ilustrados na Figura 9 que os catalisadores mostraram a formação da fase majoritária monoclínica (ficha JCPDF 65-2357) com traços da fase tetragonal (ficha JCPDF 79-1769), com tamanho de cristalito 25,35 nm e cristalinidade 77,6 % para a amostra ZS. A amostra ZS-IMA apresentou tamanho de cristalito de 25,56 nm e cristalinidade 77,30 %.

A baixa variação nos tamanhos de cristalitos, se comparados com a amostra sintetizada de ZrO_2 (após os métodos de sulfatação mencionados) pode estar relacionada com a substituição do íon SO_3 na estrutura da zircônia, ao qual pode ter impedido variações significativas no tamanho dos cristalitos e consequentemente a cristalinidade. Ressaltando que a cristalinidade e o tamanho médio de cristalito foram calculados a partir dos difratogramas de raios X da Figura 18 para família de planos $\{\bar{1}11\}$.

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 10 ilustra as micrografias para as amostras das ZrO_2 sintetizadas (ZS) e sulfatadas (ZS-IMA).

Figura 40. Micrografias para as amostras de ZrO_2: Sintetizadas (ZS) (a) e sulfatada (ZS-IMA) (b).

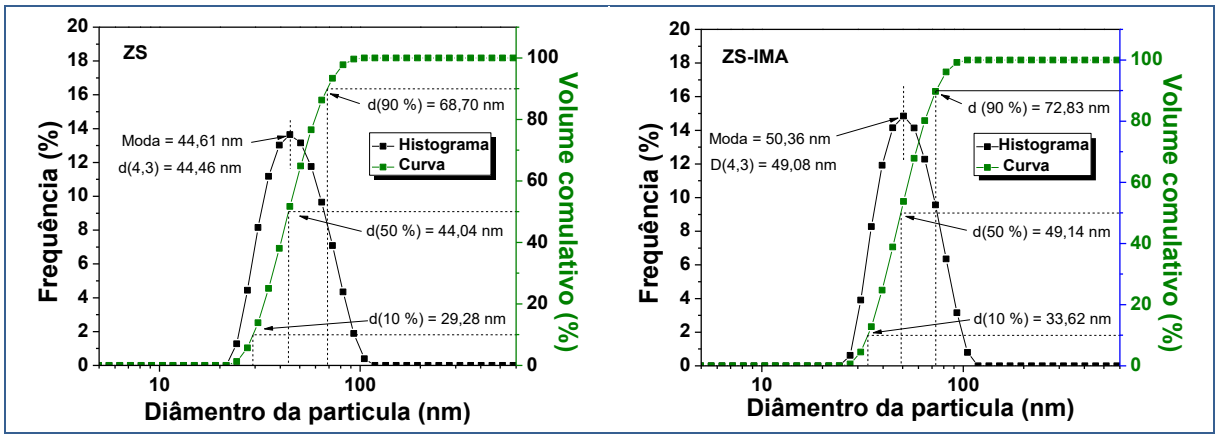


Para todos os catalisadores, verificou-se uma morfologia homogênea, constituída de partículas nanométricas (calculadas usando o software ImageJ) de formato aproximadamente esférico. Mediante a Figura 10a, verifica-se que a amostra ZS apresentou uma morfologia constituída de aglomerados variando entre 26,61 e 66,00 nm, com tamanho médio de 46,11 nm. Para o catalisador sulfatado (ZS-IMA), observa-se uma morfologia com partículas esféricas, com partículas visivelmente mais compactadas, com tamanho variando entre 36,09 e 75,26 nm e tamanho médio de 50,07 nm, o que pode estar relacionado ao íon sulfato que adsorve sobre as superfícies das partículas, podendo ter contribuído para um aumento gradativo no tamanho das partículas, e consequentemente, diminuindo o diâmetro dos poros existentes entre esses.

4.4. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (DG)

Os histogramas e as curvas das distribuições granulométricas dos catalisadores sintetizados (ZS) e sulfatados (ZS-IMA) estão ilustrados na Figura 11. A análise mostra que a faixa de distribuição das partículas varia de 5 nm a aproximadamente 600 nm.

Figura 11. Histograma e curva de distribuição granulométrica para as amostras sintetizadas (ZS) e sulfatada (ZS-IMA).



Nessa faixa de distribuição, observou-se que ocorreu uma variação no diâmetro do tamanho das partículas, quando tomado como referência as amostras antes e após sulfatação. As amostras apresentam aglomerados de partículas com distribuição larga, monomodal e assimétrica, sendo que as amostras sulfatadas apresentaram aglomerados de partículas com distribuição mais estreita, quando se correlaciona o volume versus o tamanho de aglomerados no gráfico. As intensidades dos picos também foram notoriamente mais elevadas em todas as amostras sulfatadas, quando comparados as amostras sem a presença do íon sulfato.

4.5. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

A Tabela 5 apresenta os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_P) e diâmetro de poro (D_P) para as amostras de ZrO_2 como sintetizadas (ZS) e sulfatada (ZS-IMA).

Tabela 5. Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (VP) e diâmetro de poro (DP) dos catalisadores de ZrO_2, sintetizado (ZS) e sulfatado (ZS-IMA).

Catalisadores	S_{BET} (m^2g^{-1})	D_{BET}* (nm)	V_P (cm^3/g)	D_P (nm)	Tc** (nm)	D_{BET}/T_C**
ZS	22,30	47,99	0,062	1,67	25,35	1,89
ZS-IMA	21,01	50,93	0,013	1,48	25,56	1,99

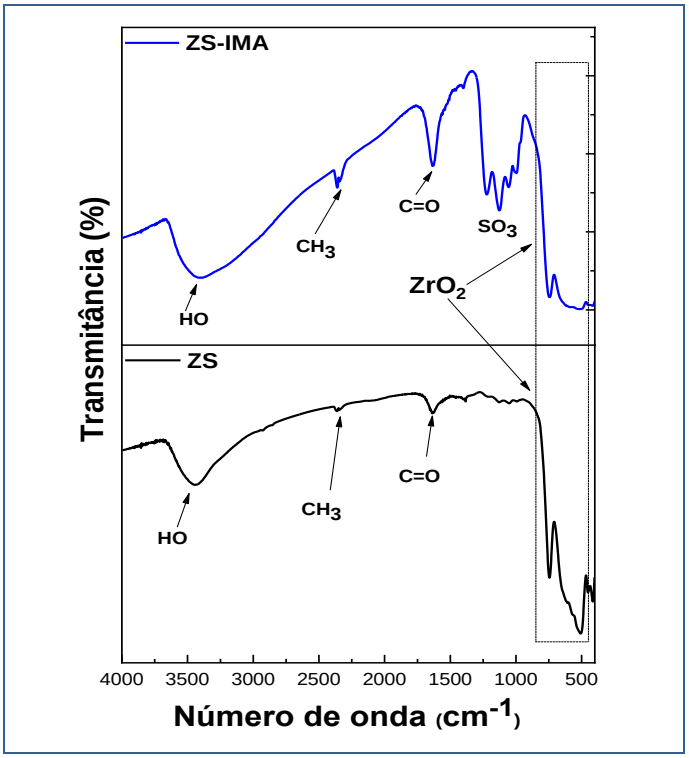
*D_{BET} calculados a partir dos dados da área superficial, *T_C = Tamanho de cristalito.

Com base na Tabela 6, os catalisadores ZS e ZS-IMA apresentam diferenças notáveis em suas propriedades. A amostra ZS possui uma área superficial (S_{BET}) ligeiramente maior (22,30 m^2/g) em comparação com a ZS-IMA (21,01 m^2/g), o que pode estar relacionado ao seu maior volume de poros (VP) de 0,062 cm^3/g, em contraposição, 0,013 cm^3/g da ZS-IMA. O diâmetro de partícula (D_{BET}) é menor na ZS (47,99 nm) em comparação com a ZS-IMA (50,93 nm), enquanto o diâmetro de poro (DP) é maior na ZS (1,67 nm) do que na ZS-IMA (1,48 nm). O tamanho de cristalito (Tc) é ligeiramente maior na ZS-IMA (25,56 nm) em comparação com a ZS (25,35 nm). A relação D_{BET}/Tc, que indica a dispersão dos cristalitos, é maior na ZS-IMA (1,99) do que na ZS (1,89), sugerindo uma maior dispersão dos cristalitos na ZS-IMA. Essas correlações indicam que a ZS tem uma estrutura mais porosa e uma área superficial maior, enquanto a ZS-IMA possui partículas e cristalitos ligeiramente maiores e mais dispersos. Observa-se também mediante os resultados da Tabela 6 que os diâmetros de poros dos catalisadores apresentaram característica de um material com microporosidade, isto é, o diâmetro dos catalisadores menor que 2 nm (Leofanti *et al.*, 1998).

4.6. ESPECTROSCOPIAS DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 12 ilustra o espectro vibracional de infravermelho da ZrO_2 sintetizada (ZS) e sulfatada (ZS-IMA).

Figura 12. FTIR dos catalisadores de ZrO_2: ZS e ZS-IMA.



Verificando-se uma banda de absorção localizada entre de 3430 e 1630 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento de O-H da molécula de água adsorvida, conforme constatação nas Figuras 21 (a e b) para ambos catalisadores sintetizados por reação de combustão. Silva *et al.*, (2017), na ocasião em que avaliaram a preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. Silva *et al*. (2014) investigando a influência da calcinação sobre a estrutura e morfologia da zircônia sintetizada por reação de combustão e por Kumar, Bhunia e Ojha (2015), quando abordaram o efeito da temperatura de calcinação na transformação de fase, propriedades estruturais e ópticas de sol-gel derivados da ZrO_2 nanoestrutural.

As bandas em torno de 1452 cm^{-1} e entre 1300 e 1000 cm^{-1} são atribuídas às vibracionais de alongamento da cadeia de hidrocarboneto CH e vibracionais de alongamento de C=O presente nos catalisadores em estudo. Com o processo de sulfatação, observa-se na Figura 21 (a), que as bandas existentes nas faixas entre 1300 e 990 cm^{-1} são características das bandas de estiramentos vibracionais do SO_3 da zircônia sulfatada (ZS-IMA). As bandas localizadas em torno de 800 e 500 cm^{-1} (em todos os catalisadores) correspondem ao Zr-O_2-Zr e assimetria Zr-O modos de estiramento, o que confirma a formação de fases de ZrO_2. Essas bandas foram também foram reportadas por Shah *et al.* (2014) e Davies, Bonini e Gonzo (2015).

4.7. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A Tabela 6 apresenta os percentuais de óxidos presentes nas amostras de ZrO_2 como sintetizada (ZS) e sulfatadas (ZS-IMA) com íon sulfato na superfície das zircônias.

Tabela 6. Valores dos percentuais de óxidos presentes nas amostras de ZrO_2: sintetizadas (ZS) e sulfatadas (ZS-IMA).

Catalisador	m*ZrO_2 (%)	t**ZrO_2 (%)	SO_3 (%)	SiO_2 (%)	HFO_2 (%)
ZS	63,48	35,38	-	0,52	0,62
ZS-IMA	60,73	32,19	6,04	0,51	0,53

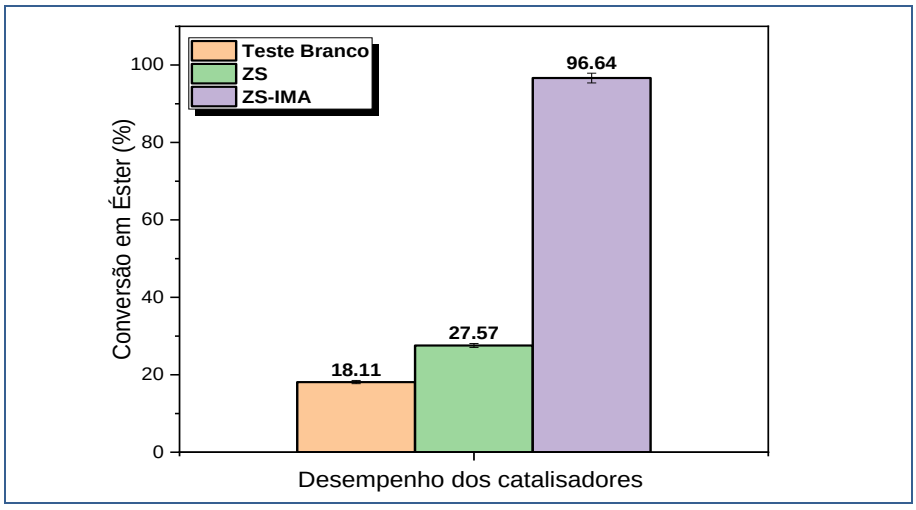
Monoclinica (m*) e Tetragonal (t**)

Os resultados mostram valores diferenciados conforme a sulfatação e as combinações de fases das ZrO_2 monoclínica e tetragonal que ocorreram em quase todas as amostras, mas pode-se observar uma redução da fase monoclínica e tetragonal conforme aplicação do método de impregnação do sulfato, o que pode ser justificado por um adensamento médio de cerca de 6,04 % do SO_3 sobre a superfície das partículas no ZS-IMA.

4.8. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram executados por meio do processo de esterificação do óleo de algodão via rota etílica para as amostras de ZrO_2 sintetizadas (ZS) e sulfatadas (ZS-IMA) com a finalidade de avaliar o desempenho catalítico, antes e pós sulfatação. A Figura 13 ilustra os resultados alcançados mediante a utilização dos catalisadores estudadas como catalisadores na reação de esterificação com o óleo de algodão, a reação foi conduzida com um tempo reacional de 3 horas e a uma temperatura de 180 °C.

Figura 13. Resultados dos testes catalíticos em triplicata do éster etílico alcançados com o uso dos catalisadores de ZrO_2 sintetizadas (ZS) e sulfatada (ZS-IMA) como catalisadores.

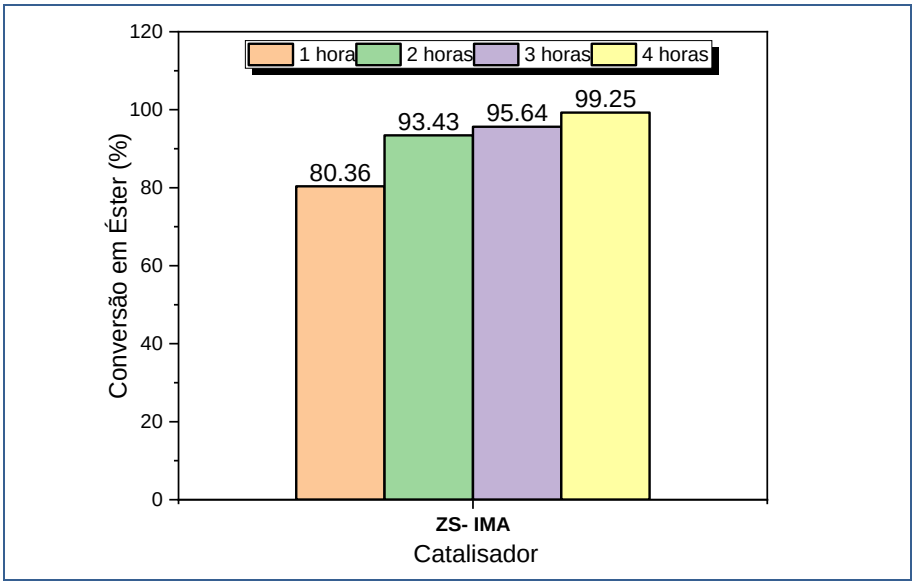


De acordo com a Figura 13, pode-se observar que o teste em branco, sem a presença de catalisador, apresentou um teor de conversão em torno de 18 % de ésteres, o que está relacionado à reação do ácido carboxílico (contendo ácido oleico) com o álcool etílico durante a reação de esterificação, que mesmo sem a presença de um catalisador acarretou na conversão do ácido oleico em éster etílico, em consonância com o mecanismo da reação de esterificação.

As amostras sem sulfatação apresentaram níveis de conversões em ésteres etílicos muito próximos, concernindo a 27,57 % para a amostra ZS. Após impregnação do íon sulfato sobre a superfície da zircônia, através da utilização do moinho atritor, verificou-se um aumento expressivo nas conversões de ésteres etílicos para as amostras sulfatadas (ZS-IMA) de 96,64 %. Ressalta-se que este resultado superou o teor mínimo de ésteres (96,5 %), exigidos pela Agência Nacional de Petróleo – ANP e pela agência Europeia – norma EN 1403 (Rabelo *et al*., 2015).

Com a variação dos tempos reacionais e testando o catalisador sulfatado durante o processo de reação de esterificação, evidenciou-se pela Figura 14.

Figura 14. Resultados dos testes catalíticos dos teores de ésteres alcançados com o uso do catalisador sulfatado nas reações de esterificações com variações dos tempos reacionais.



De acordo com a Figura 14, as reações de esterificação realizadas com o catalisador ZS-IMA, em tempos de 1, 2, 3 e 4 horas, resultaram em conversões de ésteres que variaram de 80,36 a 99,25 %, mostrando um aumento de 2,65 % ao longo do tempo. Com base no estudo apresentado, observou-se que o ZS-IMA demonstrou uma maior estabilidade nos teores de ésteres. Esse resultado pode estar relacionado tanto ao tipo de estrutura do material quanto ao processo de sulfatação. Conforme indicado nas análises de DRX e FTIR (Figuras 9 e 12), a fase monoclínica foi identificada como predominante, e essa característica, associada ao caráter ácido do catalisador, parece favorecer a estabilidade dos ésteres.

5. CONCLUSÕES

O método de síntese por reação de combustão mostrou-se eficaz para a obtenção rápida e econômica de ZrO_2 em larga escala por reação de combustão. O processo de sulfatação por moinho atritor foi eficaz, promovendo catalisadores ativos e resultando em conversões médias de 99 % em ésteres etílicos na reação de esterificação superando a meta de 96,5% estabelecida pela ANP. Os catalisadores mostraram resultados

promissores, destacando-se o catalisador ZSY-IMA, que, com fase monoclínica majoritária, demonstrou os melhores desempenhos catalíticos em todas as variações de tempo reacional. Portanto, catalisadores de zircônia sulfatada se destacam como materiais altamente eficazes e versáteis, oferecendo vantagens significativas em termos de atividade, estabilidade e eficiência. A escolha e otimização desses catalisadores são cruciais para melhorar processos industriais e atender a padrões rigorosos de qualidade e desempenho.

REFERÊNCIAS

[1] ABIOVE – Associação Brasileira das indústrias de óleos Vegetais. Estatísticas. 2022.

[2] AMENAGHAWON, A. N.; OMEDE, M. O.; OGBEBOR, G. O.; ESHIEMOGIE, S. A.; IGEMHOKHAI, S.; EVBARUNEGBE, N. I.; AYERE, J. E.; OSAHON, B. E.; OYEFOLU, P. K.; ESHIEMOGIE, S. O.; ANYALEWECHI, C. L.; OKEDI, M. O.; CHINEMEREM, B. A.; KUSUMA, H. S.; DARMOKOESOEMO, H.; OKODUWA, I. G. Optimized biodiesel synthesis from an optimally formulated ternary feedstock blend via machine learning-informed methanolysis using a composite biobased catalyst. Bioresource Technology Reports, v. 25, 2024.

[3] ANDRADE, A. Projeções do agronegócio, 4º edição. Ministerio da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasilia – DF, 2013.

[4] AÑEZ, R; SIERRAALTA, A; MARTORELL, G; SAUTET, P. Stabilization of the (110) tetragonal zirconia surface by hydroxyl chemical transformation. Surface Science, v. 603, n. 16, p. 2526–2531, 2009.

[5] ARRAIS GONÇALVES, M.; KARINE LOURENÇO MARES, E.; ROBERTO ZAMIAN, J.; NARCISO DA ROCHA FILHO, G.; RAFAEL VIEIRA DA CONCEIÇÃO, L. Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst MoO3/SrFe2O4. Fuel, v. 304, 2021.

[6] ASIF, M.; JAVED, F.; YOUNAS, M.; GILLANI, M. A.; ZIMMERMAN, W. B.; REHMAN, F. Investigating biodiesel production from Chicken fat oil using bi-functional catalysts and microbubble mediated mass transfer. Fuel, v. 358, 2024.

[7] BANGA, S.; PATHAK, V. V. Biodiesel production from waste cooking oil: a comprehensive review on the application of heterogenous catalysts. Energy Nexus, p. 100209, 2023.

[8] BERRONES. B.; CAMAS. K.; RAMÍREZ. E.; PÉREZ. A.; EAPEN. D.; SEBASTIAN. P. J. Synthesis and Performance of Sulfated Zirconia Catalyst in Esterification of Oleic Acid. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, v. 104, p. 99–104, 2014.

[9] BOUDJENNAD, E.; CHAFI, Z.; OUAFEK, N.; OUHENIA, S.; KEGHOUCHE, N.; MINOT, C. Experimental and theoretical study of the Ni−(m-ZrO2) interaction. Surface Science, v. 606, n. 15-16, p. 1208–1214, 2012.

[10] BOSE, D.; BANGAL, A.; HENS, A.; BARMA, S. Design and optimization of reactive distillation for enhancing supercritical transesterification process to produce biodiesel. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, v. 203, 2024.

[11] CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; VIRKAR, A. V.; CLARKE, D. V. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. Journal of the American Ceramic Society, v. 92, n. 9, p. 1901–1920, 2009.

[12] CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil in zeolite catalyst with different acidity, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 15, p. 388-392, 2009.

[13] COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. Cerâmica, v. 49, n. 311, p. 133–140, 2003.

[14] COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics.In: Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing. American Scientific Publishers, v. 1, p. 375-392, 2009.

[15] COSTA, A.C.F.M.; KIMINAMI R.H.G.A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Rev. Propriedade Ind., depositada nº BR 10 2012 002181-3 (2012).

[16] DANTAS, D. C. P.;NAPOLEÃO, D. C.; FILHO, J. G. A.; BARBOSA, C. M. B. M.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Modelagem Cinética da Hidrogenação de Óleo de Soja Visando a Produção de Biocombustível. Scientia Plena, v. 10, p. 1–8, 2014.

[17] DAVIES, L. E.; BONINI, N. A.; GONZO, E. E. Transesterification of Vinyl Acetate with i-amyl Alcohol Catalyzed by Nanostructured Sulfated Zirconia. Procedia Materials Science, v. 8, p. 592–598, 2015.

[18] DELAI, J. M.; SANTOS, R. F.; SANTOS, M. A.; ANZOATEGUI, R.; CARMO, E. R. Biodiesel: uma análise da produção no Brasil. Acta Iguazu, v. 3, p. 109–123, 2014.

[19] DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. Energy Conversion and Management, v. 50, n. 1, p. 14–34, 2009.

[20] DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO2): Effects of different process parameters. Microporous and Mesoporous Materials, v. 148, n. 1, p. 88–100, 2012.

[21] DI SERIO, M.; LEDDA, M.; GOZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, n. 9, p. 3009–3014, 2006.

[22] DINIZ, V. C. S.; SILVEIRA, J. E. R.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Influência do teor de Zn_2+ nas características morfológicas e magnéticas de ferritas Mn1-xZnxFe2O4 sintetizados em grande escala por reação de combustão. Cerâmica, v. 63, p. 210-215, 2017.

[23] EMBRAPA ALGODÃO. Cultivo do algodão colorido orgânico na Região Semi-àrida do Nordeste Brasileiro. Documentos 204, Campina Grande-PB, 2008.

[24] FANG, D.; LIU, S.; LUO, Z.; XIONG, C.; XU, W. Facile fabrication of freestanding through-hole ZrO2 nanotube membranes via two-step anodization methods. Applied Surface Science, v. 258, n. 17, p. 6217–6223, 2012.

[25] FÁTIMA, B. DE; PINHEIRO, S.; MAIA, S. G. Biodiesel : uma nova fonte de energia obtida pela reciclagem de óleos residuais. Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v. 1, p. 417–426, 2010.

[26] FATIMAH, I.; YANTI, I.; SUHARTO, T. E.; SAGADEVAN, S. ZrO2-based catalysts for biodiesel production: A review. Inorganic Chemistry Communications, v. 143, p. 109808, 2022.

[27] FEDER, A.; ALCALA, J.; LANES, L.; ANGLADA, M. Microstructure, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP. Journal of the European Ceramic Society, v. 23, n. 15, p. 2955–2962, 2003.

[28] FLEXOR, G. Políticas Públicas, atores e regras : uma perspectiva neoinstitucionalista da dinâmica do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Desenvolvimento em Debate, v. 1, n. 2, p. 24–45, 2010.

[29] GRZEBIELUCKA, E. C.; CHINELATTO, A. S. A; TEBCHERANI, S. M; CHINELLATTO, A. L. Synthesis and sintering of Y2O3-doped ZrO2 powders using two Pechini-type gel routes. Ceramics International, v. 36, n. 5, p. 1737–1742, jul. 2010.

[30] HAMBLIN, M. R.; HUANG, Y. Y. Handbook of Photomedicine. CRC Press Taylor & Francis, 2013. ISBN 978-1-4398-8469-0.

[31] HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, R. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol–gel method with glucose and fructose as organic additives. Powder Technology, v. 205, n. 1-3, p. 193–200, 2011.

[32] HU, Z.; WANG, Q.; LIU, J.; LIU, K.; ZHANG, W.; YANG, Y.; WANG, Y.; CHANG, Q. Synthesis and chromatic properties of V-doped and V/Y-codoped ZrO2 yellow pigments. Journal of Alloys and Compounds, v. 856, p. 157397, 2021.

[33] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. Combustion and Flame, v. 40, p. 71–79, 1981.

[34] KANSEDO, J.; LEE, K. T. Transesterification of palm oil and crude sea mango (Cerbera odollam) oil: The active role of simplified sulfated zirconia catalyst. Biomass and Bioenergy, v. 40, p. 96–104, 2012.

[35] KHATRI, C.; MISHRA, M. K.; RANI, A. Synthesis and characterization of fly ash supported sulfated zirconia catalyst for benzylation reactions. Fuel Processing Technology, v. 91, n. 10, p. 1288–1295, 2010.

[36] KUMAR, S.; BHUNIA, S.; OJHA, A. K. Effect of calcination temperature on phase transformation , structural and optical properties of sol – gel derived ZrO2 nanostructures. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 66, p. 74–80, 2015.

[37] KUSIOROWSKI, R. MgO-ZrO2 refractory ceramics based on recycled magnesia-carbon bricks. Construction and Building Materials, v. 231, p. 117084, 2020.

[38] LAM, M. K.; LEE, K. T. Mixed methanol–ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for SO42−/SnO2–SiO2 catalyst. Fuel Processing Technology, v. 92, n. 8, p. 1639–1645, 2011.

[39] LAUXEN, L. R.; VILLELA, F. A.; SOARES, R. C. Desempenho fisiológico de sementes de algodoeiro tratadas com tiametoxam 1. Revista Brasileira de Sementes, v. 32, n. 3, p. 61–68, 2010.

[40] LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. NiAl2O4 catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. Materials Research Bulletin, v. 46, n. 9, p. 1409–1413, 2011.

[41] LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today, v. 41, n. 1, p. 207-219, 1998.

[42] LISBOA, F. S. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m) etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

[43] LIU, Y.-T.; LEE, T.-M.; LUI, T.-S. Enhanced osteoblastic cell response on zirconia by bio-inspired surface modification. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 106, p. 37–45, 2013.

[44] MATHEW, G. M.; RAINA, D.; NARISETTY, V.; KUMAR, V.; SARAN, S.; PUGAZHENDI, A.; SINDHU, R.; PANDEY, A.; BINOD, P. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. Science of The Total Environment, v. 794, p. 148751, 2021.

[45] MENEZES, R. S. C.; LIMA, J. P. R.; SAMPAIO, E. V. S. B.; FREITAS, A. D. S.; LOPES, G. M. B.; SILVEIRA, H. L. F.; MENDES, L. N.; GARRIDO, M. S.; FERREIRA, M. O.; WANDERLEY, M. B.; SILVEIRA, S. K. Produção de óleos vegetais em Pernambuco para conversão em biodiesel. Livro, ed. Universitária UFPE, 2011. ISBN 978-85-7315-888-5.

[46] MME. Plano decenal de expansão de energia 2008 - 2017, 2017. Disponível em: < http://www.epe.gov.br/PDEE/20090803_2.pdf>. Acesso em: 22 de agosto. 2017.

[47] MITCHELL, C.; WATSON, J.; WHITING, J. New Challenges in Energy Security: The UK in a Multipolar World. Palgrave Macmillan, 2013. ISBN 9781137298850.

[48] MORALES, I. J.; TEJERO, M. A. R.; GARCÍA, P. B; GONZÁLEZ, S.; TORRES, P. M.; LÓPEZ, A. J. Preparation of stable sulfated zirconia by thermal activation from a zirconium doped mesoporous MCM-41 silica: Application to the esterification of oleic acid with methanol. Fuel Processing Technology, v. 97, p. 65–70, 2012.

[49] MOTTA, F. G.; RUAS, J. F.; CORDER, L. M.; AMAZONAS, L.; FAGUNDES, M. H.; JUNIOR, S. R. S.; GUTH, T. L. F. Pespectiva Agropecuaria. Pespectiva Agropecuaria, v. 3, p. 1–130, 2015.

[50] OLIVEIRA, H. R.; LEAL, J. E. C. ABREU, Y. V. Biodiesel no Brasil em Três Hiatos: Selo Combustível Social, Empresas e Leilões. Uemed.net ed. [s.l.] Uemed.net, 2012. ISBN: 9788415774013.

[51] OKECHUKWU, O. D.; JOSEPH, E.; NONSO, U. C.; KENECHI, N.-O. Improving heterogeneous catalysis for biodiesel production process. Cleaner Chemical Engineering, v. 3, 2022.

[52] OKOLIE, J. A.; IVAN ESCOBAR, J.; UMENWEKE, G.; KHANDAY, W.; OKOYE, P. U. Continuous biodiesel production: A review of advances in catalysis, microfluidic and cavitation reactors. Fuel, v. 307, 2022.

[53] PACHECO; E. M. Biodiesel, Série Cartilhas Temáticas, 10.000 exemplares, Ministério da Educação, Secretaria de Educação Profissional, Esplanadas dos Ministérios, Brasília/DF, 2006.

[54] RABELO, S. N.; FERRAZ, V. P.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave-Assisted Transesterification. International Journal of Environmental Science and Development, v. 6, n. 12, p. 964-969, 2015.

[55] RAMOS, L. P.; SILVA, F. R,; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel Production Technologies. Revista Virtual de Química, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

[56] REED, J. S. Principles of ceramics processing. 1995.

[57] ROYO, J. Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro, 2010. Portal Dia de Campo, Pacotes Tecnologicos. Acessado em 24 de agosto de 2017.

[58] SCHIRMER, W. N.; RIBEIRO, C. B. Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no Brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina/etanol. BIOFIX Scientific Journal, v. 2, p. 16 -22, 2017.

[59] SHAH, A. K.; KUMAR, M.; ABDI, S.; KURESHY, R.; KHAN, N. H.; BAJAJ, H. Solvent-free aminolysis of aliphatic and aryloxy epoxides with sulfated zirconia as solid acid catalyst. Applied Catalysis A: General, v. 486, p. 105–114, 2014.

[60] SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterifcação do óleo de algodão. Cerâmica, v. 63, p. 402-412, 2017.

[61] SILVA, F. N.; DANTAS, J.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis and Sulfating of the ZrO2 for Obtaining of a Catalyst in Order to Future Use in Esterification for Biodiesel Production. Materials Science Forum, v. 820, p. 102–106, 2015.

[62] SILVA, F. N.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. J.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Análise comparativa da estrutura e morfologia de uma zircônia sintetizada por reação de combustão com uma zircônia comercial. Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP, v. 8, p. 51–54, 2013.

[63] SILVA, F. N.; DANTAS, J.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Calcination Influence on the Structure and Morphology of Zirconia Synthesized by Combustion Reaction. Materials Science Forum, v. 775-776, p. 189–194, 2014.

[64] SILVA, A.S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO3, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. 2011. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

[65] STANFFER, E.; DOLAN, J. A.; NEWMAN, R. Fire Debris Analysis. Academic Press, 2007. ISBN: 978-0-12-663971-1.

[66] TEIXEIRA, W. S.; NETO, S. S. R. Companhia Nacional de Abastecimento - Conab. Perspectivas para a agropecuaria. v.4, p. 1-129,2016.

[67] THOMPSON, J. Y.; STONER, B. R., PIASCIK, J. R, SMITH, R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? Dental Materials, v. 27, n. 1, p. 71–82, 2011.

[68] TRUBELJA, M. P.; POTTER, D.; HELBLE, J. J. Effect of process conditions on phase mixtures of sol–gel-synthesized nanoscale orthorhombic, tetragonal, and monoclinic zirconia. Journal of Materials Science, v. 45, n. 16, p. 4480–4489, 2010.

[69] VAINSENCHER, S. A. Algodão, pesquisadora da Fundação Joaquim Nabuco, Biblioteca Blanche Knopf, Recife, 2009.

[70] VEVED, A.; EJUH, G. W.; DJONGYANG, N. Study of the optoelectronic and piezoelectric properties of ZrO2 doped PVDF from quantum chemistry calculations. Chinese Journal of Physics, v. 63, p. 213-219, 2020.

[71] XUE, Y.; CAI, B.; JAMES, DONG, Z.; WEN, F.; XUE, F. Primary energy congestion of power systems. Journal of Modern Power Systems and Clean Energy, v. 2, n. 1, p. 39–49, 2014.

[72] YAN, S.; DI MAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O. ; SIMON, N. G, K. Y. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. Topics in Catalysis, v. 53, n. 11-12, p. 721–736, 2010.

[73] ZHANG, J.; YANG, R.; YAN, Y.. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. Fuel, v. 89, n. 10, p. 2939–2944, 2010.

[74] ZHANG, Y.; STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. Journal of Materials Research, v. 9, n. 08, p. 1997–2004, 1994.

[75] ZHU, B.; LIU, C. M.; MING, B. L. V.; CHEN, X. R.; ZHU, J.; JI, G. F. Structures, phase transition, elastic properties of SnO2 from first-principles analysis. Physica B: Condensed Matter, v. 406, n. 18, p. 3508–3513, 2011.

Capítulo 9

Argilas quimicamente ativadas para utilização como catalisador heterogêneo em reação de esterificação

Palloma Martins Duarte
Adalício Uzêda Antunes Júnior
Adriano Sant'Ana Silva
Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira

Resumo: Atualmente, é crescente a procura por novas e renováveis fontes de energia. Entre elas, está o biodiesel com potencial promissor pelas suas diversas vantagens. Com intuito de viabilizar sua obtenção surgem pesquisas em busca de novos catalisadores e novas rotas tecnológicas. Este trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores, a partir de argila ativada com ácidos inorgânicos, para uso na obtenção de biodiesel. A ativação foi realizada com ácidos clorídrico e sulfúrico em tempos de 1h, 2h e 3h. Para obtenção do biodiesel foi utilizada a rota etílica e condições definidas através de planejamento experimental. Verificou-se que a ativação ácida nas condições utilizadas não causou danos significativos na estrutura da argila e que, a amostra ativada com ácido sulfúrico e tempo de 3h apresentou a maior conversão do óleo em biodiesel.

Palavras-chave: Argila, bentonita, ativação, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação em relação às fontes de energia utilizadas cresce a cada dia, pois, como se sabe, a maior parte de toda energia consumida no mundo provém de fontes fósseis, como: petróleo, carvão e gás natural. Porém, essas fontes de energia são limitadas e com perspectiva de esgotamento no futuro, além delas serem grandes emissoras de gases poluentes na atmosfera provocando o aquecimento global.

Assim, a busca por fontes renováveis de energia é crescente e necessária. Dentre elas, está o biodiesel que apresenta muitas vantagens em relação aos combustíveis de origem fóssil e um potencial promissor. A principal vantagem é por ser menos agressivo ao meio ambiente, isso por esse combustível ser isento de enxofre e de compostos aromáticos dentre outras características (Haas *et al.,* 2001; Krawczyk, 1996). Outra vantagem é por ser uma fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel, reduzindo também a dependência brasileira de importação deste combustível.

Dentre os trabalhos publicados com a finalidade de viabilizar a utilização de biodiesel como combustível, estão estudos sobre fontes apropriadas de matéria-prima, estudos comparativos entre emissões de diesel de petróleo e biodiesel, desenvolvimento de novos catalisadores e novas rotas tecnológicas para produção do biocombustível, desenvolvimento de novos métodos qualitativos e quantitativos para sua caracterização (Antunes Júnior *et al.*, 2017; De Paula *et al.*, 2011; Rezende, 2006).

A maior parte do biodiesel produzido deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino, podendo esse catalisador ser o hidróxido de sódio ou potássio (Ferrari *et al.,* 2005). Porém, de acordo com alguns autores (Vicente *et al.,* 2004; Fukuda, Kondo, Noda, 2001) o uso deste tipo de catalisador tem algumas desvantagens, tais como:

- Presença de sabão ao final da reação;
- Difícil remoção de catalisadores;
- Encarecimento do produto final;
- Impossibilidade de reciclagem;
- Geração de grande quantidade de rejeito.

Com isso, tornam-se crescentes as pesquisas com catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel por suas diversas vantagens. Entre elas, estão:

- Facilidade de separação e purificação do biocombustível do meio reacional;
- Recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação;
- Reutilização do catalisador heterogêneo;
- Não produção de sabão.

Quando se fala de catalisador heterogêneo, as argilas merecem destaque, por serem encontradas com facilidade na natureza, com isso possuem baixo custo, facilidade de recuperação e reutilização, serem facilmente manipuláveis, dentre outras características.

Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais; tanto as diferentes argilas como também cada uma das quatro dezenas de argilominerais tem nomes específicos. Assim, define-se

argilominerais como constituintes das argilas que geralmente são cristalinos (Vieira Coelho *et al.,* 2007).

No entanto, para algumas aplicações é necessário que estas argilas sejam submetidas a tratamentos ou modificações, para que adquiram as características necessárias para uso como catalisador. Neste sentido, surge a ativação ácida, que é um tratamento químico dado a alguns tipos de argilas e é considerado um dos processos mais efetivos para produzir materiais ativos para adsorção e catálise (Rodrigues *et al.*, 2006).

Portanto, a proposta deste estudo é desenvolver catalisadores a base de argila natural tratada com ácidos inorgânicos e utilizá-los como catalisador em reação de esterificação.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. BIODIESEL

Os biocombustíveis, atualmente, têm crescente destaque no mercado mundial, devido a constante preocupação com o meio ambiente, principalmente, com o aquecimento global, que segundo grande parte da comunidade científica, é proveniente da poluição do ar ocasionada pela queima dos combustíveis fósseis, florestas, fumaça liberada pela indústria, etc.

Dentre os biocombustíveis existentes, o biodiesel tem alcançado grande destaque econômico e tecnológico, pelo seu potencial em substituir o diesel de petróleo e devido a características intrínsecas, como ser biodegradável, possuir baixa emissão de gases poluentes e ser proveniente de fontes renováveis.

O biodiesel é definido como sendo um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, ou conforme regulamento para a geração de outro tipo de energia, que possa substituir, parcial ou totalmente, combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (MME) (2012), o país tem uma capacidade produtiva de biodiesel em cerca de 1.666.145 m^3/trim., o que representa um valor líquido de mais de 2 bilhões de reais. Somado a isso, o biodiesel, desde 2010, detém mais de 5% do mercado de óleo diesel no país e uma projeção de consumo até 2030 de mais de 175 milhões de metros cúbicos.

A importância do biodiesel para o país é evidente e investir em pesquisa e desenvolvimento, visando a redução do valor do produto final, matéria-prima e catalisadores tem sido foco de diversas pesquisas no Brasil e em países da Europa, Ásia, Oceania.

Tecnologicamente o biodiesel possui vantagens e desvantagens, sendo que os benefícios se sobressaem sobre suas desvantagens. De acordo com Borges e Díaz (2012) e Basha e Gopal (2012) o biodiesel oferece tais vantagens:

- Ser renovável e possuir eficiência energética;
- Utilizável na maioria dos motores diesel com nenhuma ou apenas pequenas modificações;
- Ser atóxico, biodegradável e adequado para ambientes sensíveis;
- É um combustível com alto ponto de fulgor;

- Emissão reduzida de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (THC) e material particulado (PM).

Atabani *et al.,* (2012) destacam que o biodiesel pode substituir o diesel em diferentes aplicações, como em motores de combustão interna e aquecedores sem maiores modificações. Além disso, potencializa a economia dos produtores rurais e possui baixa emissão de sulfatos, compostos aromáticos e dióxido de carbono.

Rashid *et al.,* (2008) destacam ainda a baixa toxicidade e elevado ponto de fulgor (temperatura mínima necessária para que o combustível se inflame), reduzida emissão de gases, tais como monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dióxido de enxofre, já que o mesmo é praticamente isento de enxofre.

Como desvantagens podem-se citar o congelamento do biodiesel e suas respectivas misturas quando submetidos baixas temperaturas (<10°C), reduzida densidade de energia, problema de degradação quando armazenado por longos períodos, alto custo da matéria-prima e do produto final (Balat e Balat, 2008). Além disso, o biodiesel tem conteúdo de energia 12 % menor do que o diesel, devido ao elevado teor de oxigênio no biodiesel produz relativamente maior NOx e pode causar corrosão (Shahid e Jamal, 2011; Murugesan *et al.,* 2009)

Comercialmente, o biodiesel é produzido por meio da reação de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou gordura animal. Estas reações são conduzidas na presença de catalisadores alcalinos ou ácidos, no caso da transesterificação, e de catalisadores ácidos, no caso da esterificação. O uso de cada reação dependerá, principalmente, da qualidade do óleo vegetal ou da gordura animal, ou seja, do teor de ácidos graxos e do teor de água.

Com relação aos catalisadores para as reações de transesterificação e esterificação, existem várias opções, porém, estas reações podem ser conduzidas na ausência de catalisadores. Entretanto, o tempo e o custo energético envolvidos, para a finalização destas reações, as tornam inviáveis (Otera e Nishikido, 2010).

De acordo com Rutz e Janssen (2008) vários são os catalisadores (homogêneos ou heterogêneos) que podem ser utilizados na reação de esterificação: bases e ácidos, compostos de metais de transição, silicatos, argilas, materiais cerâmicos, lipase, etc.

Os catalisadores heterogêneos tem sido foco de diversas pesquisas desenvolvidas no Brasil, pela melhoria provida ao produto final por não produzirem emulsões, a redução de problema com corrosão, a facilidade na sua remoção, gerar menos efluentes químicos e permitir o uso de matérias-primas com distintas características (Wei *et al.,* 2009). Neste contexto, as argilas surgem como uma alternativa promissora para uso como catalisador em reações para obtenção de biodiesel.

2.2. ARGILAS

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecidas com água, certa plasticidade; quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa ainda o nome “argila” um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores (Souza Santos, 1989).

O termo argilas é usado para os materiais que são o resultado do intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres

ou eólicos e são formadas pela alteração dos silicatos de alumínio componentes de rochas, quer de origem magmática, metamórficas ou sedimentares. Os silicatos de alumínio mais abundantes são os feldspatos e as micas. É principalmente da decomposição desses minerais que resultam as grandes massas de argila que cobrem a superfície do solo e enchem as depressões dos terrenos (Souza Santos, 1989).

Embora não aparente, os minerais específicos das argilas (os argilominerais) são constituídos por minúsculos cristais que, unidos uns aos outros, formam grãos menores que 0,01 mm. Na determinação de sua composição química aparecem como elementos essenciais a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e outros, assim como quantidades variáveis de água de constituição (Lira Filho, 1973).

As argilas são geralmente constituintes de algumas argilas especiais (que recebem nomes específicos como caulim e bentonita), também chamadas “argilas industriais”, são matérias-primas para alguns segmentos das indústrias de Processamento Químico e também são objeto de estudo da Engenharia Química, da Química e da Ciência e Tecnologia dos Materiais (Valenzuela Díaz; Souza Santos; Souza Santos, 1992). Segundo Souza Santos (1975), são caracterizadas por:

- Serem constituídas essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos; podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gibsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas;
- Possuir elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de 2μm;
- Quando umedecidas tornam-se plásticas e após secagem são duras e rígidas e após queima adquirem dureza de aço;
- Possuir capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq por 100 g de argila;
- Possuir um ou mais argilominerais e de minerais presentes, em maior ou menor proporção, como impurezas.

As indústrias utilizam vários tipos de argilas e com diversas funções. Por exemplo, a indústria cerâmica utiliza argilas na fabricação de cerâmica vermelha, de cerâmica branca; as indústrias de óleos comestíveis e de derivados de petróleo usam argilas como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais.

As argilas são encontradas facilmente na natureza. Dentre as principais propriedades dos argilominerais que compõem as argilas, pode-se destacar a capacidade de troca iônica e de aumento do espaçamento interlamelar. Estas propriedades influenciam severamente as características físico-químicas e tecnológicas dos argilominerais e possuem grande área superficial (Rezende, 2006). Devido a todas essas características elas têm sido também bastante exploradas para a aplicação como catalisadores heterogêneos em reação de esterificação.

2.3. ARGILOMINERAIS E SUA ESTRUTURA

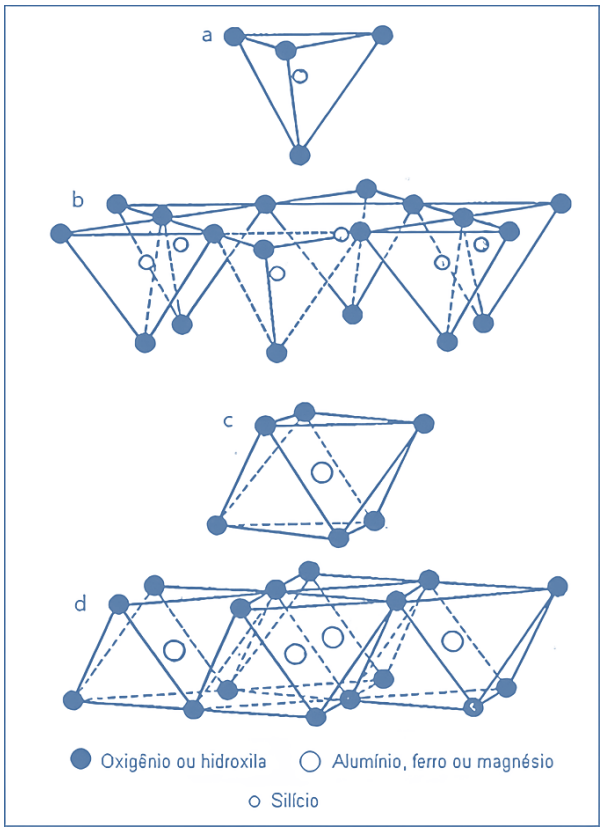
Num argilomineral, os elementos mais frequentes: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio, no estado iônico, assemelham-se a esferas que se arranjam em modelos estruturais tridimensionais. Essas esferas são as unidades construtoras dos minerais argilosos e o seu arranjo pode fazer-se segundo sete modelos diferentes, donde

a consideração de sete grupos sistemáticos nos minerais argilosos cristalinos (Gomes, 1988).

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4, ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais, naturalmente é constituída, essencialmente, por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2 µm e são muitas vezes chamados "silicatos em camadas" e "filossilicatos" (Vieira Coelho *et al.,* 2007).

As camadas dos argilominerais são constituídos por folhas que geralmente são de dois tipos: tetraedros ou octaedros. Na Figura 1 tem-se a representação tanto da folha de tetraedros quanto da folha de octaedros.

Figura 1. a) Tetraedro de SiO_4; b) folha de tetraedros; c) octaedro; d) folha de octaedros.



Fonte: (Gomes, 1988).

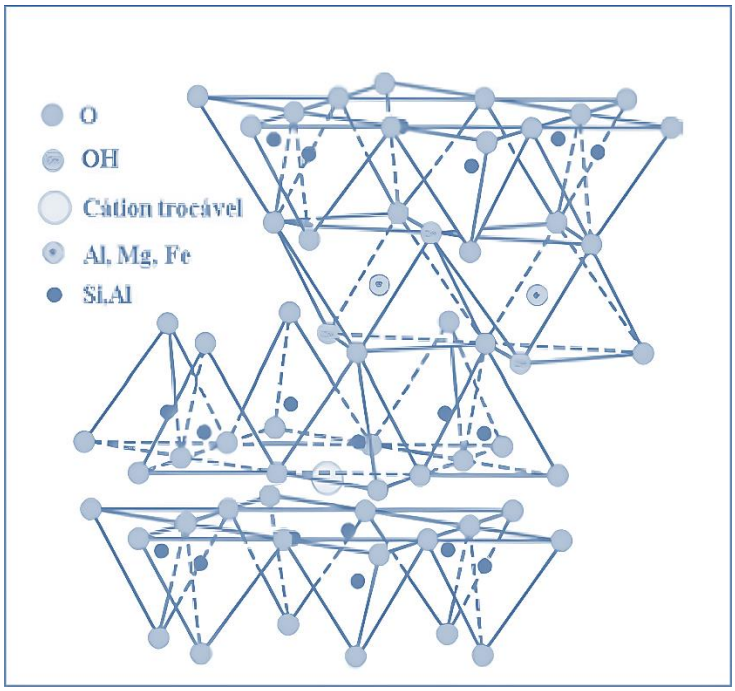
Na folha de tetraedros, o cátion dominante é o Si^{4+}, mas o Al^{3+} o substitui frequentemente e o Fe^{3+} ocasionalmente. E na folha de octaedros pode ser vista como dois planos de oxigênios estreitamente empacotados com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Esses cátions são usualmente: Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} ou Fe^{3+} (Moore; Reynolds Jr., 1989).

Os argilominerais são divididos em grupos, em função da composição química ou das características da estrutura cristalina. E um desses grupos é o das esmectitas, o qual é o grupo da argila utilizada neste trabalho.

Esmectita é o nome de um grupo de aluminossilicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que inclui os argilominerais: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconscoíta. A rocha na qual esses argilominerais são dominantes é chamada de Bentonita (Pereira, 2008).

Assim, Bentonitas são argilas do grupo das montmorilonitas, que possuem como cátions de compensação Na^{+} e Ca^{2+}. A montmorilonita é uma argila que possui unidade estrutural tipo 2:1, uma folha de tetraedros de sílica ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais (Rossetto *et al.*, 2009). Na Figura 2 tem-se a representação esquemática da estrutura de uma montmorilonita.

Figura 2. Representação da estrutura cristalina de uma montmorilonita.



Fonte: (Rossetto *et al.*, 2009).

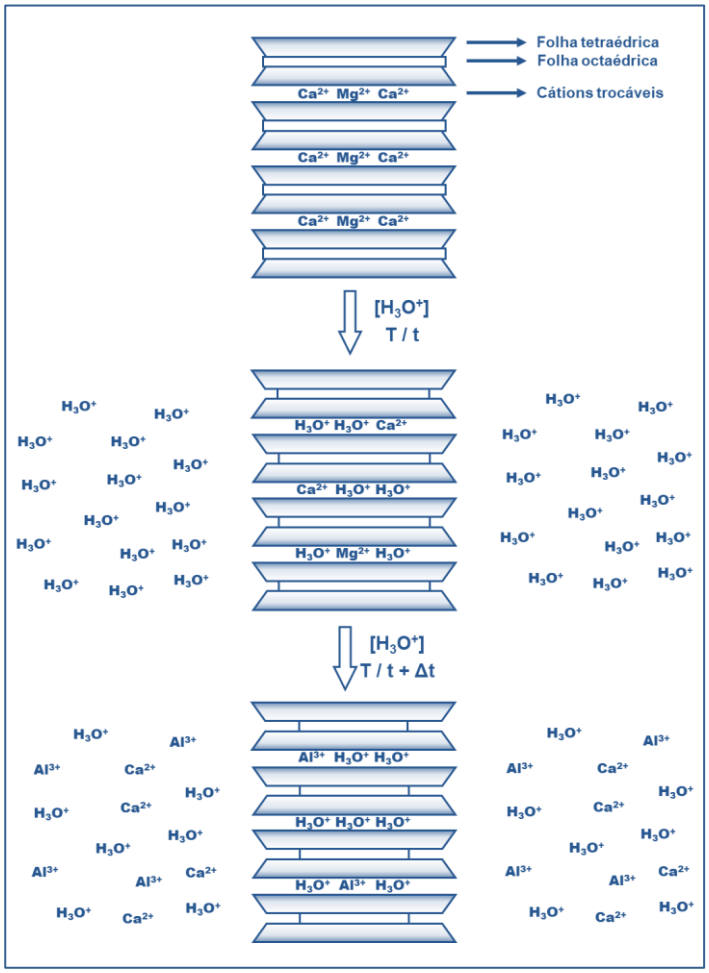
A estrutura cristalina original dos argilominerais pode ser alterada de forma controlada através de diversos tratamentos. Dentre os mais utilizados tem-se o tratamento com ácidos inorgânicos.

2.4. ATIVAÇÃO ÁCIDA

Ativação ácida é um tratamento químico dado a alguns tipos de argilas e é considerado um dos processos mais efetivos para produzir materiais ativos para adsorção e catálise (Rodrigues *et al.*, 2006). Este tratamento provoca mudanças morfológicas na estrutura cristalina das argilas. Essas mudanças são as seguintes: os extremos e as arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais desorientam-se, separam-se e ficam como em um leque aberto; entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. Os cátions trocáveis originais são substituídos por Al^{3+} e H^{+} hidratados, além disso, há o aumento da área superficial dos poros e também do volume interno deles, deixando-os mais acessíveis a líquidos e gases (Vieira Coelho *et al.,* 2007).

Na Figura 3, representa-se esquematicamente, as mudanças ocorridas na estrutura da argila ao longo do tempo de ativação. Patricio *et al.,* (2014), indicam que, inicialmente, a solução ácida em contato com a argila remove seus cátions trocáveis e com o passar do tempo da reação, ocorre dissolução da folha octaédrica removendo os átomos de Al, Fe ou Mg (de acordo com as características do material). Ao final da reação tem-se um material com elevada porosidade e consequentemente área superficial, além de uma solução ácida rica em Al, Fe, Ca e Mg.

Figura 3. Modificações estruturais em argila ativada com ácido.



Fonte: (Adaptado em Patricio *et al.*, 2014).

Por produzir um material ativo, as argilas ácidas são muito utilizadas industrialmente como catalisadores, suportes catalíticos e como adsorventes em indústrias de óleos vegetais, vinhos e cervejas. Porém, são mais utilizadas no descoramento de óleos vegetais.

As propriedades estruturais das argilas ativadas são modificadas para produzirem catalisadores com alta acidez, alta área específica, alta porosidade e termicamente estáveis (Rodrigues *et al*., 2006).

A ativação ácida transforma a argila em argila ácida pela substituição do sódio, potássio, cálcio (e talvez magnésio) pelo cátion-hidrogênio ou hidroxônio e para reduzir o teor de magnésio, ferro e alumínio. Nessa ativação, parte do hidroxônio é substituído por Al^{3+} estrutural, com destruição parcial do argilomineral (Grim, 1962). Esse processo também serve para dissolver impurezas presentes na Bentonita (por ex., calcita ou gipsita).

A maioria dos trabalhos reportados em literatura utiliza esmectita ativada com ácido sulfúrico. As variáveis envolvidas no tratamento geralmente são: a) tipo e concentração do ácido utilizado; b) tempo e temperatura de tratamento; c) tempo e temperatura de secagem do catalisador. Porém, não são muitos os trabalhos publicados que comparam essas variáveis no tratamento deste argilomineral e alguns demonstraram que ácidos inorgânicos em altas concentrações na estrutura do argilomineral, liberam os elementos presentes nos sítios octaédricos, e que os íons de alumínio possuem um efeito importante no comportamento e na estabilidade da estrutura, aumentando a atração eletrostática do meio e promovendo a aglutinação das camadas (Rezende, 2006).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão descritos os materiais e métodos utilizados para realização da pesquisa, que se deu em quatro etapas (Figura 4). A amostra trata-se de uma argila oriunda da cidade de Boa Vista - PB e denominada Chocobofe.

Figura 4. Etapas para desenvolvimento da pesquisa.

3.1. ETAPA 1: ATIVAÇÃO ÁCIDA

A metodologia de ativação da argila foi baseada nos estudos desenvolvidos por Pereira (2008) e efetuada com os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H_2SO_4) nas seguintes condições:

- Temperatura = 90 °C.
- Tempo = 1 h, 2 h e 3 h.
- Concentração dos ácidos = 6M.
- Relação massa argila por volume de solução = 10g / 100mL.

Inicialmente pesou-se, em balança analítica, 10 g da amostra (argila seca e moída) que foi transferida para Erlenmeyer contendo 100 mL do ácido em estudo, em seguida agitou-se manualmente por cinco minutos e tampou-se.

Desta forma foi colocado em estufa a 90 °C em tempos de 1 hora, 2 horas e 3 horas. Depois de cada tempo decorrido, as amostras foram filtradas a vácuo (Funil de Büchner e Kitassato) e lavadas com água destilada, até que o pH dos filtrados ficassem em torno do pH da água utilizada para lavagem.

O material obtido foi seco em estufa a temperatura de 60 °C por 24 horas. Ao fim, os materiais obtidos foram desagregados em almofariz manual e peneirados em peneira com abertura 0,075 mm (200 mesh).

3.2. ETAPA 2: CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA NATURAL E ATIVADA

3.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600, com fonte de radiação CuKα e varredura 2θ de 2 a 30°, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA.

3.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A análise de EDX foi realizada em espectrômetro Shimadzu modelo 720. A tensão de operação foi de 15 KV e a corrente de 100 μA. As amostras foram analisadas na forma de pó em uma atmosfera à vácuo, com canais Na-Sc e Ti-U.

3.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para esta análise foi utilizado microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550. O procedimento de preparo das amostras consistiu em recobri-las com fina camada de ouro, com objetivo de proporcionar condutividade elétrica requerida para análise, por um metalizador da marca Sanyu Electron, modelo SC-701.

3.2.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

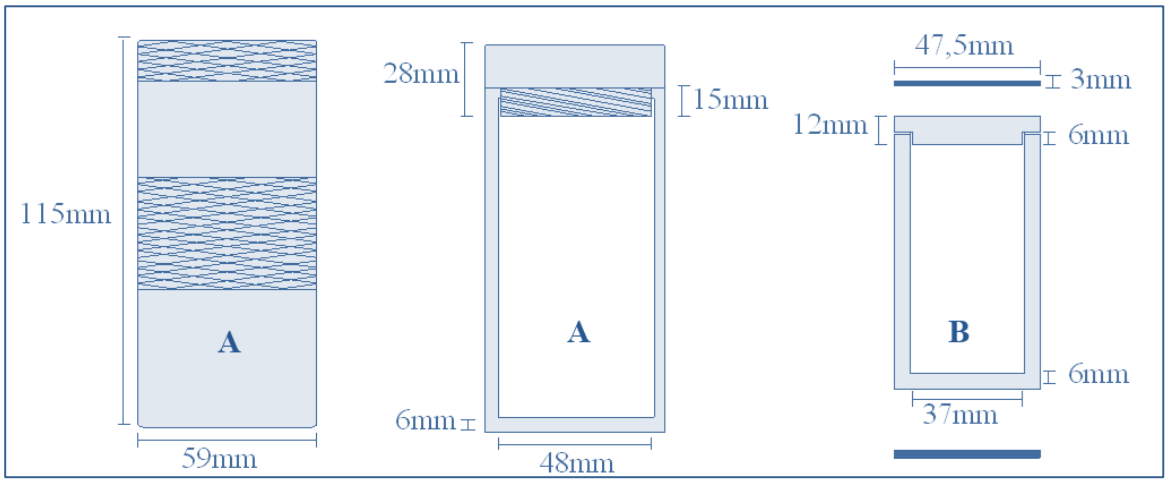
Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em comprimento de onda de 4000-600 cm^{-1} e com resolução de 2 cm^{-1}. O equipamento utilizado foi espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

3.3. ETAPA 3: SELEÇÃO DO CATALISADOR ATRAVÉS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A reação de esterificação foi conduzida de acordo com metodologia descrita por Cardoso (2008) e Chung e Park (2009). O método faz uso de uma mistura de ácido oleico e óleo de soja, de modo que esta simule um óleo vegetal com índice de acidez 15 mg $KOH.g^{-1}$. As reações foram conduzidas pela rota etílica, ou seja, utilizando-se álcool etílico 99,9 %.

Inicialmente, em balança analítica, pesou-se diretamente nas autoclaves (esquematicamente apresentada na Figura 5) de politetrafluoretileno 5 g da mistura de ácido oleico e óleo de soja; em seguida pesou-se 0,15 g do catalisador (nesse caso as amostras de argila natural e ativadas); e por último pesou-se 4,87 g de álcool etílico P.A. e agitou-se a mistura com auxílio de bastão de vidro. As autoclaves foram colocadas em estufa a temperatura de 180 °C por 3 horas.

Figura 5. Esquema do reator utilizado nas reações de esterificação. Parte de aço inox (A) e parte de politetrafluoretileno (B).



Fonte: (Silva, 2011).

Após este período, a mistura foi transferida para balão de decantação e realizou-se a lavagem com água destilada, para separação do óleo. Assim, o óleo foi transferido para Becker e acondicionado em estufa a 100 °C por 30 min.

Em seguida, pesou-se 0,65 g do óleo e adicionou-se a este 20 ml de álcool etílico neutralizado e duas gotas de solução de fenolftaleína a 1 %. Então se realizou a titulação da amostra até o aparecimento da coloração rósea, como titulante utilizou-se solução de hidróxido de sódio a 0,01 N. Essa titulação foi realizada com o objetivo de determinar o índice de acidez de acordo com os "Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos", adotado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005).

O procedimento foi realizado em duplicata com a amostra natural, prova em branco (sem amostra) e tratadas quimicamente com ácido clorídrico e sulfúrico pelos tempos de 1 h, 2 h e 3 h.

Calculou-se o percentual de conversão de acordo com a Equação 1 proposta por Marchetti e Errazu (2008).

$$C(\%)\left[\frac{IA_i - IA_f}{IA_i}\right] \times 100 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Em que:

IAi - índice de acidez inicial.

IAf - índice de acidez final.

C - percentual de conversão.

3.4. ETAPA 4: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Após a realização da reação de esterificação com as amostras de argila ativadas com ácido clorídrico e sulfúrico pelos tempos de 1 h, 2 h e 3 h; foi selecionada como catalisador a amostra com o maior percentual de conversão. Posteriormente, utilizou-se um planejamento experimental 2^3 com delineamento composto central rotacional com três variáveis de entrada: temperatura, razão molar óleo:álcool e percentual de catalisador. No total, foram realizados 11 ensaios, sendo 8 experimentos e 3 pontos centrais. A matriz do planejamento experimental está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Matriz do planejamento experimental.

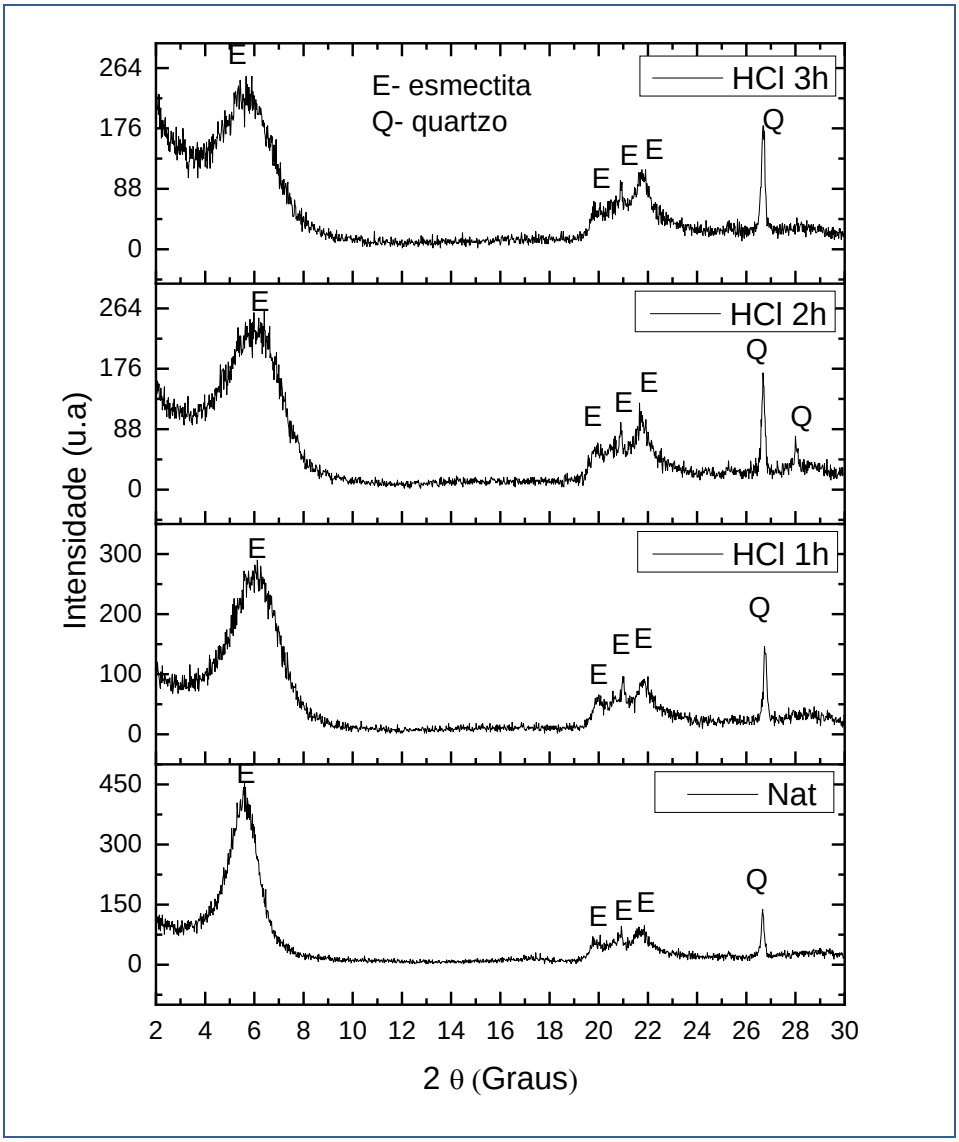
Experimento	Variáveis de entrada		
	Temperatura (°C)	Razão molar óleo:álcool	Catalisador (%)
1	140	3	1
2	140	3	3
3	140	9	1
4	140	9	3
5	180	3	1
6	180	3	3
7	180	9	1
8	180	9	3
9	160	6	2
10	160	6	2
11	160	6	2

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA NATURAL E ATIVADA

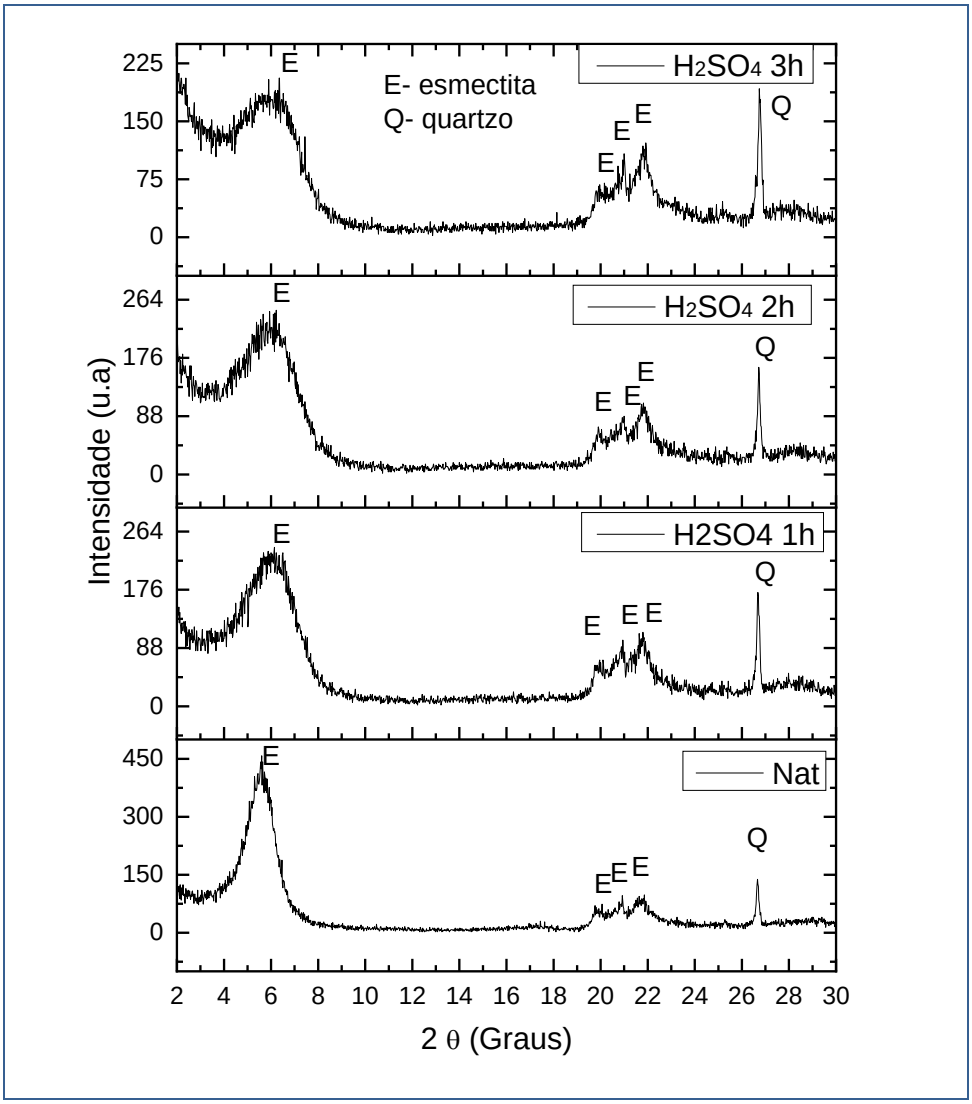
Nas Figuras 6 e 7 são apresentados os difratogramas de raios-X da argila natural e ativadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico com tempos de 1 h, 2 h e 3 h.

Figura 6. Difratogramas de raios-X da argila natural e ativadas com ácido clorídrico.



Observando-se os difratogramas de raios-X, verifica-se que as amostras tratadas, tanto com ácido clorídrico (Figura 6) quanto sulfúrico (Figura 7), não apresentaram diferenças significativas em relação à argila natural, mantendo os picos característicos da esmectita. Verifica-se que todas as amostras apresentam picos correspondentes a distância interlamelar (d_{001}) a aproximadamente 1,4 nm. Ainda há a presença de outros picos referentes ao argilomineral esmectítico nas faixas de 2Θ (20-23) e referentes ao quartzo nas faixas de 2Θ (26-28). De acordo com Souza Santos (1975), os picos identificados nos difratogramas de raios-X são referentes à esmectita.

Figura 7. Difratogramas de raios-X das argilas natural e ativada com ácido sulfúrico.



A distância interlamelar (d_{001}) das amostras natural e ativadas é apresentada na Tabela 2. Através destes dados, verifica-se que a amostra natural apresentou d_{001} de 1,58 nm. Segundo Gomes (1988), este pico é característico do argilomineral esmectítico e se encontra dentro da faixa apresentada por estes argilominerais.

Tabela 2. Distância interlamelar da amostra natural e tratadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico.

Amostra	d_{001} (nm)
Natural	1,58
HCl 1h	1,46
HCl 2h	1,46
HCl 3h	1,52
H_2SO_4 1h	1,46
H_2SO_4 2h	1,46
H_2SO_4 3h	1,44

Observa-se nas amostras ativadas, tanto com ácido clorídrico quanto sulfúrico, e independente do tempo utilizado para ativação, que a distância interlamelar apresentou valores próximos ao da argila natural, o que indica que o tratamento não causou danos substanciais a estrutura das amostras, pois, de acordo com Valenzuela-Díaz e Souza Santos (2001), caso o tratamento fosse severo, a intensidade do pico característico diminui, fato provocado pela alteração da estrutura cristalina e seguido pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas.

Na Tabela 3 encontram-se apresentados os resultados da análise de EDX para a argila natural e ativada com os ácidos clorídrico e sulfúrico com tempos de ativação diferentes.

Tabela 3. Análise Química da argila natural e ativada com os ácidos clorídrico e sulfúrico.

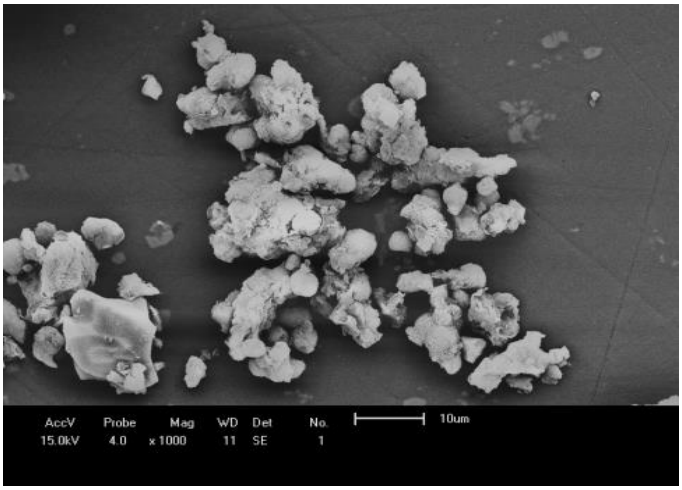
Elementos Químicos (%)	Amostra						
	Natural	**HCl 1h**	**HCl 2h**	**HCl 3h**	**H_2SO_4 1h**	**H_2SO_4 2h**	**H_2SO_4 3h**
SiO_2	62,34	76,08	78,00	80,57	77,77	78,76	81,74
Al_2O_3	14,39	14,48	13,79	13,52	14,54	14,41	11,98
Fe_2O_3	11,18	6,61	5,36	3,85	5,52	4,40	3,64
SO_3	0,17	1,42	1,63	1,01	1,15	1,16	1,66
CaO	1,5	0,11	0,07	0,04	0,086	0,1	0,054
MnO	-	0,02	-	-	0,012	0,012	-
K_2O	0,46	0,19	0,13	-	-	0,19	-
Outros	2,92	1,09	1,03	1,02	0,92	0,96	0,93

Na determinação da composição química das amostras estudadas foram identificados como elementos essenciais a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), cálcio (CaO), potássio (K_2O) e outros. Observando-se a Tabelas 3, verifica-se que as maiores porcentagens são de óxidos de silício e alumínio tanto na argila ativada com ácido clorídrico quanto sulfúrico que é uma característica das argilas esmectíticas (Lira Filho, 1973).

Ainda pode-se observar que a ativação ácida acarreta uma redução do teor de alumínio, porém não significativa e ferro. Segundo Grim (1962), este fato está relacionado com tratamento ácido e é característico para argilas deste tipo quando recebem o tratamento.

Na Figura 8 é apresentada a micrografia referente à argila natural.

Figura 8. Micrografia da argila natural.



Na Figura 9 são apresentadas as micrografias da argila ativada com ácido clorídrico.

Figura 9. Micrografias da argila ativada com ácido clorídrico nos tempos de (a) 1h, (b) 2h e (c) 3h.

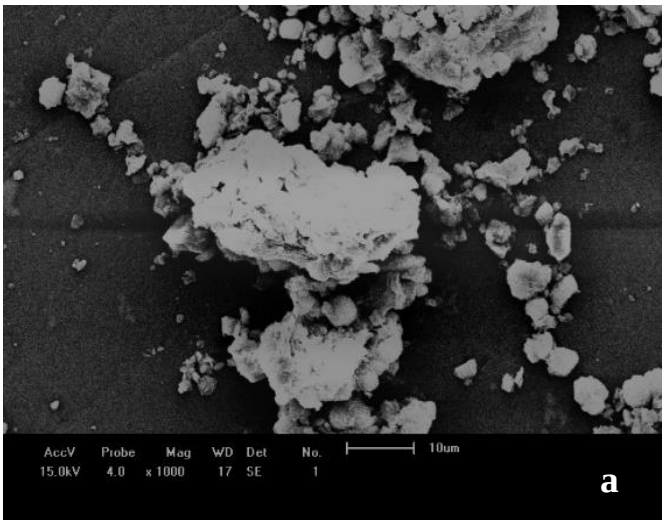
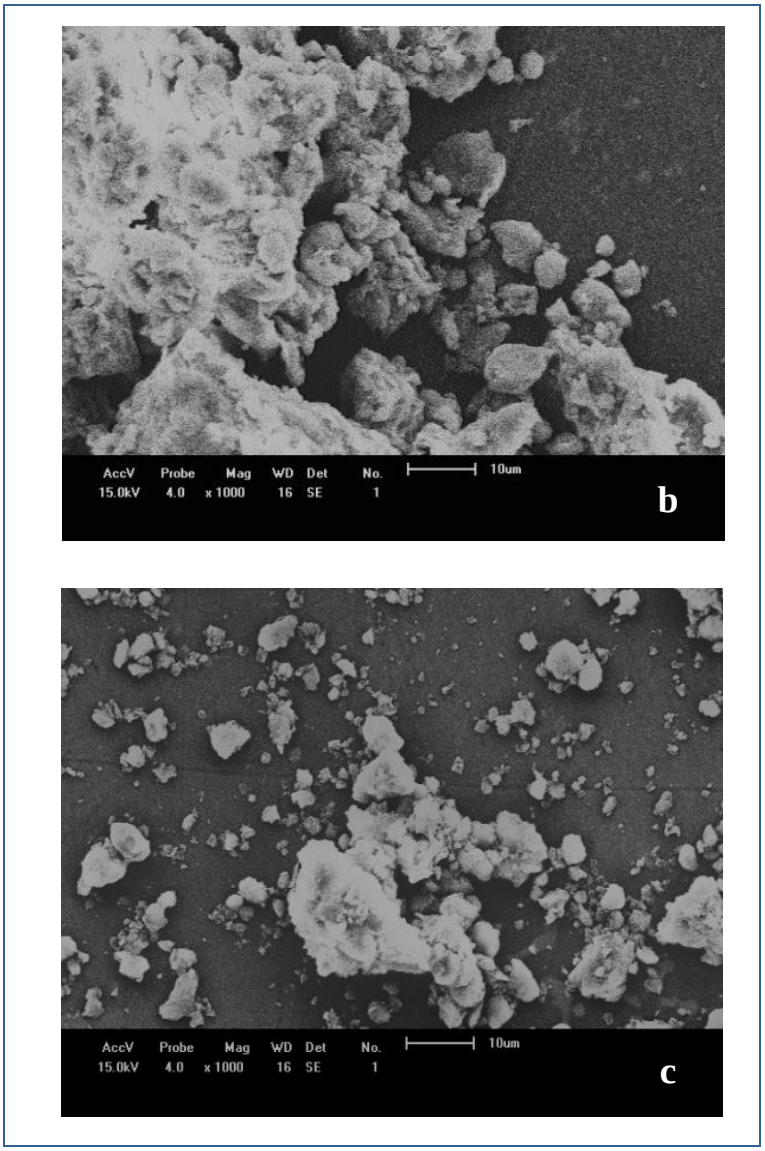
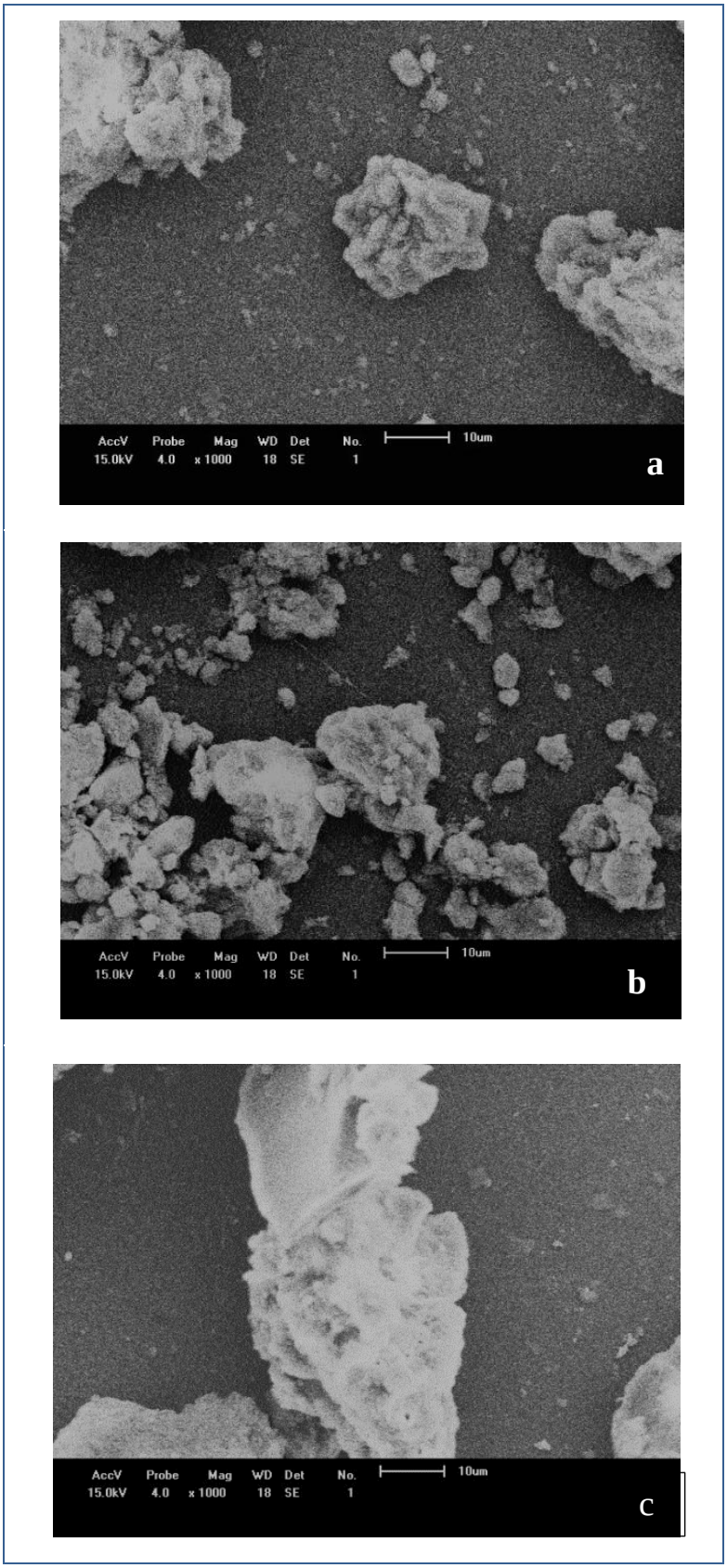


Figura 9. Micrografias da argila ativada com ácido clorídrico nos tempos de (a) 1h, (b) 2h e (c) 3h. (continuação).



Na Figura 10 são apresentadas as micrografias da argila ativada com ácido sulfúrico.

Figura 10. Micrografias da argila ativada com ácido sulfúrico nos tempos de (a) 1h, (b) 2h e (c) 3h.



É possível observar nas micrografias da argila natural que as partículas variam de tamanho entre 9,0 µm a 114 µm. As argilas ativadas com ácido clorídrico, nos tempos de 1h e 2h, apresentam partículas que variam de 4,5 µm a 68 µm e no tempo de 3h variam de 9,0 µm a 54 µm. A amostra ativada com ácido sulfúrico no tempo de 1h apresenta partículas que variam de 9,0 µm a 104 µm; no tempo de 2h variam de 4,5 µm a aproximadamente 77 µm e no tempo de 3h variam de 4,5 µm a 91 µm. Ainda é possível observar partículas e aglomerados irregulares de diferentes tamanhos, comportamento esperado para argilas deste tipo, de acordo com Gomes (1988).

Com a diminuição no tamanho das partículas das argilas tratadas, tanto com ácido clorídrico quanto com sulfúrico, em relação a amostra natural, corrobora com os resultados de Difração de Raios-X e EDX apresentados, pois segundo Vieira Coelho *et al.,* (2007), este tipo de tratamento provoca mudanças morfológicas na estrutura das argilas.

Nas Figuras 11 e 12 encontram-se apresentados os resultados de Espectroscopia na Região do Infravermelho das amostras natural e ativadas com ácidos clorídrico e sulfúrico.

Figura 11. Espectroscopia na Região do Infravermelho da amostra natural e ativadas com ácido clorídrico nos tempos de 1h, 2h e 3h.

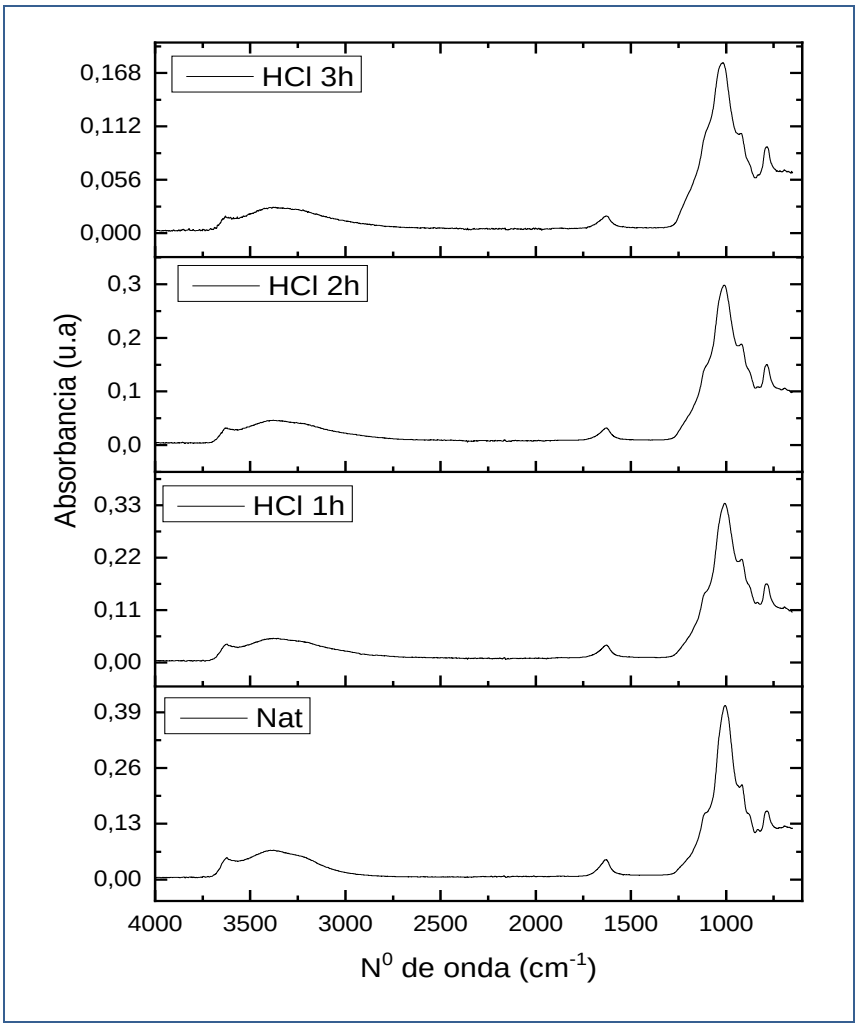
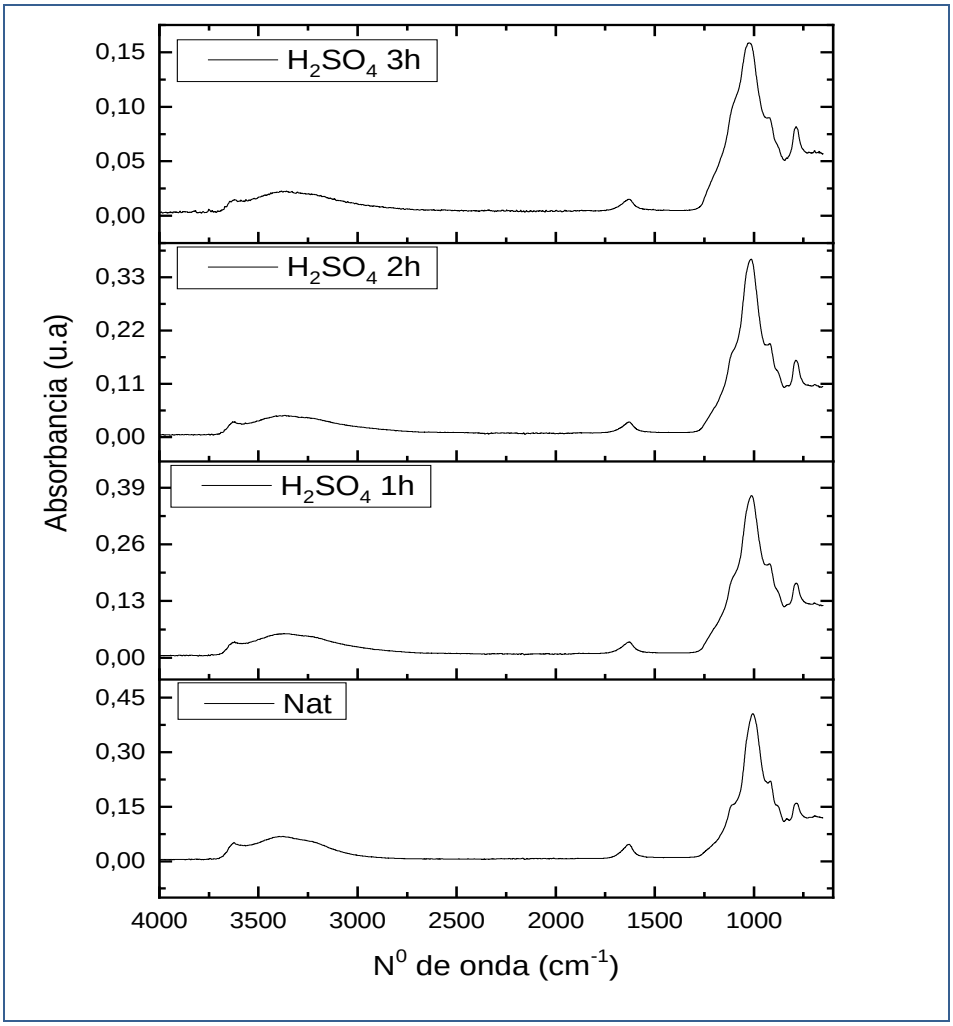


Figura 12. Espectroscopia na Região do Infravermelho da amostra natural e ativadas com ácido sulfúrico nos tempos de 1h, 2h e 3h.



A Espectroscopia na Região do Infravermelho da argila natural e ativadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico apresentam bandas que, segundo Zhang *et al.*, (2003) e Bala; Samantaray; Srivastava (2000), podem ser identificadas da seguinte forma:

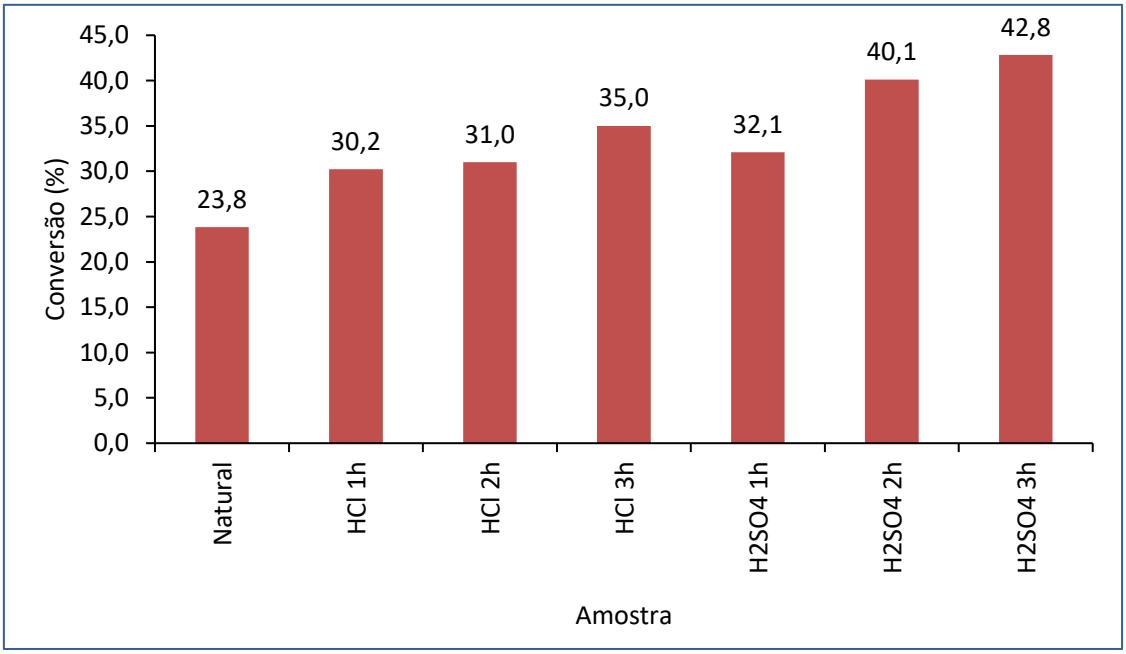
- Bandas nas faixas de 3633-3628 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} referem-se às vibrações de estiramento do grupo O-H;
- A banda na faixa 846 cm^{-1} corresponde a substituição na camada octaédrica (AlMgOH) e a baixa intensidade indica o baixo teor de Mg na argila utilizada, que nesse caso não houve a presença deste elemento químico;
- As que estão na faixa de 1100-1040 cm^{-1} correspondem a ligação Si-O;
- Na faixa de 800 cm^{-1} corresponde a camada octaédrica.

Estas bandas foram identificadas nas amostras analisadas e correspondem aos grupos pertencentes a estrutura da argila esmectítica.

4.2. SELEÇÃO DO CATALISADOR

Na Figura 13, apresentam-se os resultados obtidos para a reação de esterificação utilizando-se as amostras natural e ativadas com ácidos clorídrico e sulfúrico.

Figura 13. Resultados de conversão obtidos na reação de esterificação pela amostra natural e ativadas com os ácidos clorídrico e sulfúrico nos tempos de 1h, 2h e 3h.



A partir dos resultados apresentados na Figura 13, verifica-se que a menor conversão foi obtida com a amostra na sua forma natural, ou seja, 23,8 %. Ao se utilizar as amostras ativadas, independente do ácido utilizado no processo, os resultados foram mais expressivos, superiores a 30 %. A amostra ativada com ácido sulfúrico, pelo período de 3 h, foi a que apresentou maior percentual de conversão, atingindo 42,8 %. Desta forma, esta foi a amostra selecionada para o planejamento experimental, em que se verificou a influência das variáveis temperatura, razão molar óleo: álcool e porcentagem de catalisador.

4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de conversão obtidos na reação de esterificação conforme o planejamento fatorial 2^3.

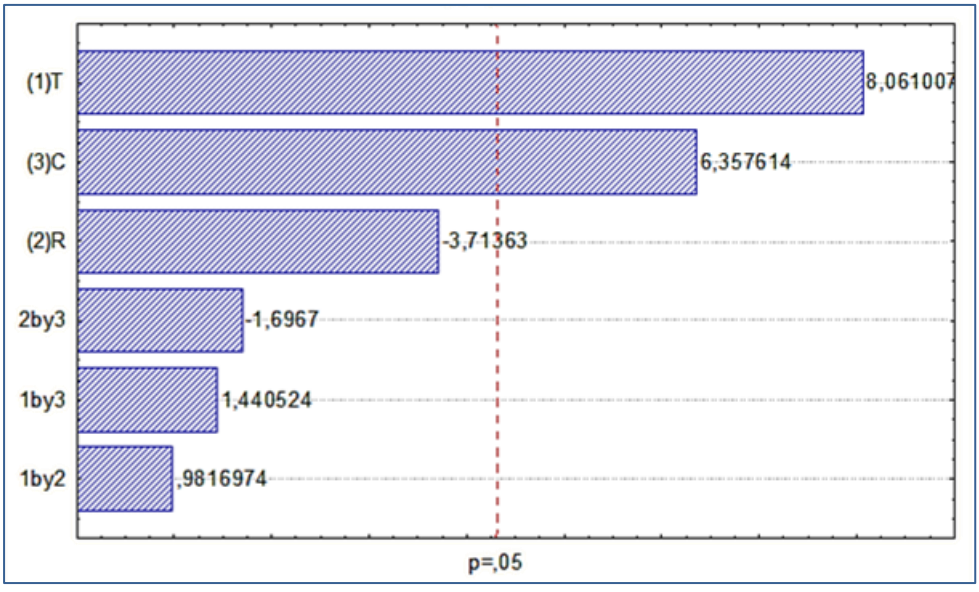
Tabela 4. Resultados de conversão obtidos na reação de esterificação com aplicação do planejamento experimental.

Experimento	*Conversão (%)*
1	31,33
2	52,87
3	27,73
4	31,91
5	50,32
6	70,91
7	43,37
8	63,57
9	40,4
10	42,53
11	47,6

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4, foi realizada uma análise estatística para verificar a influência das variáveis de entrada (temperatura, razão molar óleo: álcool e porcentagem de catalisador) nos valores de conversão obtidos na reação de esterificação. Nesta análise, foi utilizado o intervalo de confiança de 95%.

Na Figura 14 é apresentado o diagrama de Pareto referente à análise estatística dos dados da reação de esterificação do óleo de soja.

Figura 14. Diagrama de Pareto para o efeito das variáveis independentes sobre a conversão obtida na reação de esterificação.



A partir da análise do diagrama de Pareto verifica-se que as variáveis independentes (temperatura e porcentagem de catalisador) foram estatisticamente significativas no intervalo de confiança estudado. Porém, a variável razão molar óleo:álcool e a interação entre as variáveis não foram estatisticamente significativas no mesmo intervalo.

Além disso, observa-se que a temperatura e a porcentagem de catalisador apresentaram efeito de sinal positivo, o que significa que quanto maior o valor dessas variáveis maior o valor de conversão na reação de esterificação. Sendo a temperatura a variável de maior influência no estudo realizado. Porém, a variável razão molar teve efeito de sinal negativo que significa que quanto maior esse valor menor o valor da conversão obtida na reação de esterificação.

Na literatura existem trabalhos que afirmam que a temperatura é a variável de maior influência positiva na conversão na reação de esterificação etílica, entre eles, Cardoso (2008) que realizou estudos com a esterificação etílica do ácido oleico com o catalisador cloreto de estanho bihidratado e Silva (2011), o qual realizou estudos com a reação de esterificação etílica do óleo de algodão com 3%MoO_3-MCM-41.

Após as análises estatísticas realizadas a fim de verificar o efeito das variáveis independentes nos valores de conversão, obteve-se a Equação 2 que é um modelo de 1ª ordem e representa o comportamento das regressões dos dados experimentais, para a conversão.

$$\boldsymbol{C}(\%) = \mathbf{45,68} + \mathbf{10,54} \times \boldsymbol{T} + \mathbf{8,31} \times \boldsymbol{C} \qquad \text{Eq. (2)}$$

Em que:

C(%) - Percentual de conversão.

T - Temperatura.

C - Percentual de catalisador.

Na Tabela 5 está apresentada a análise de variância (ANOVA) para o modelo matemático da conversão. Analisando-se estes dados, observa-se que os resultados de conversão são significativos estatisticamente. Isso é comprovado através do valor de R2 que foi de 0,953812. Sendo que o valor de Fcal foi 2 vezes superior ao Ftab.

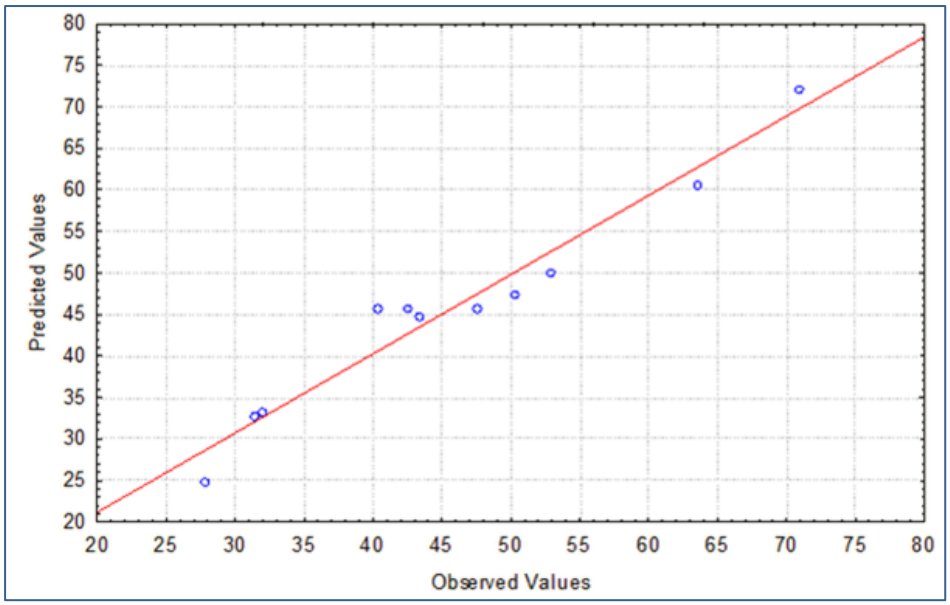
Tabela 5. Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para a conversão na reação de esterificação do óleo de soja.

FV	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	R^2
Regressão	1711,511	6,0	285,252	13,767	6,16	2,2349	0,953812
Resíduo	82,880	4,0	20,720				
FA	55,520	2,0	27,760	2,0292			
Erro puro	27,361	2,0	13,680				
Total	1794,392						

FA – falta de ajuste; SQ – soma dos quadrados; FV – fontes de variação; GL – grau de liberdade; QM – quadrado médio.

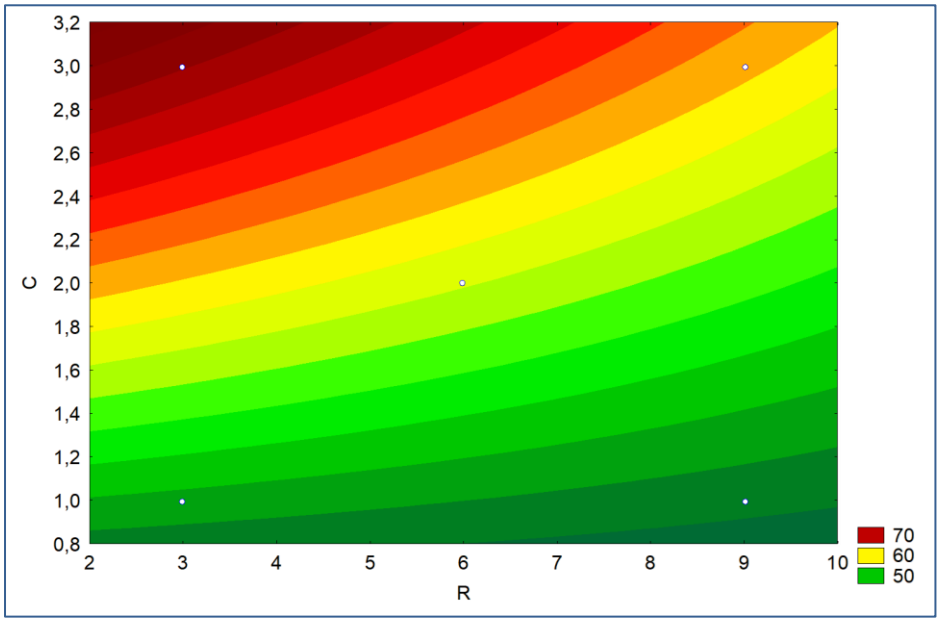
Na Figura 15 está representado o gráfico dos valores previstos versus os valores observados experimentalmente da conversão na reação de esterificação de óleo de soja.

Figura 15. Gráfico dos valores previstos versus os valores observados experimentalmente da conversão na reação de esterificação de óleo de soja.



Observa-se na Figura 15 que os valores estão dispersos ao longo da reta, comprovando que este modelo matemático representa o comportamento dos valores experimentais. Na Figura 16 encontram-se as curvas de nível para o modelo matemático estudado referente a conversão na reação de esterificação de óleo de soja.

Figura 16. Curvas de nível obtidas para a conversão na reação de esterificação de óleo de soja.



Na Figura 16, C refere-se ao percentual de catalisador e R refere-se a razão molar. Estas curvas de nível foram obtidas na temperatura de 180 °C, na qual foram obtidos os maiores valores de conversão que pode ser verificado na Tabela 4. Analisando-se as curvas de nível, verifica-se que na razão molar 3,0 e percentual de catalisador 3 % serão obtidos valores de conversão superiores a 70 %.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho verificou-se que a ativação ácida, independente do ácido utilizado, não foi um tratamento severo para estrutura cristalina da argila esmectítica nas condições utilizadas, comprovado pelos difratogramas de Raios-X, pela análise química, pelos espectrômetros na região de infravermelho e microscopias.

Através das análises estatísticas comprovou-se que a esterificação etílica do óleo de soja, utilizando como catalisador argila ativada obteve-se resultados significativos estatisticamente de conversão, sendo que o maior valor foi de 70,91 na temperatura de 180 °C, razão molar 3,0 e percentual de catalisador 3%.

REFERÊNCIAS

[1] ANTUNES JÚNIOR, A. U.; SILVA, A. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; PEREIRA, K. R. O. Armazenamento, estabilidade oxidativa e caracterização do biodiesel metílico de soja. Scientia Plena, v. 13, n. 03, p. 034201–12, 2017.

[2] ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A. comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, n. 4, p. 2070-2093, 2012.

[3] BALA, P.; SAMATARAY, B. K.; SRIVASTAVA, S. K.. Synthesis and charactezation of Na-monttimorilonite-alkylammonium intercalation compounds. Materials Research Bulletin, v. 35, p. 1717-1724, 2000.

[4] BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of biodiesel as a vehicular fuel. Energy Conversion and Management, Oxford, Inglaterra, GB, v. 49, p. 2227-2741, 2008.

[5] BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.A review of the effects of catalyst and additive on biodiesel production, performance, combustion and emission characteristics. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 16, p. 711-717, 2012.

[6] BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos – Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. – Brasília: Ministério da Saúde, p. 1018. 2005.

[7] BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Altera as Leis nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, nº 10.636, de 30 de dezembro de 2002, e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 14 jan. 2005, p. 1. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/L11097.htm>. Acesso em: 13 ago.

[8] BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.

[9] CARDOSO, A. L. Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Brönsted para produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, p. 129, 2008.

[10] CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil in zeolite catalyst with different acidity, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 15, p. 388-392, 2009.

[11] DE PAULA, A. J. A.; KRUGEL, M.; MIRANDA, J. P.; DOS SANTOS ROSSI, L. F.; DA COSTA NETO, P. R. Utilização de argila para purificação de Biodiesel. Química Nova**,** v. 34, p 91-95, 2011.

[12] FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de Conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

[13] FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, p. 405-416, 2001.

[14] GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457 p., 1988.

[15] GRIM, R. E. Applied clay mineralogy. New York, McGraw-Hill Book Co., 1962.

[16] HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; McCORMICK, R. L. Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: A high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. Energy & Fuels, v. 15, p. 1207-1212, 2001.

[17] KRAWCZYK, T. Biodiesel – Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. Inform, v. 7, p. 801-829, 1996.

[18] LIRA FILHO, D. P. de. Perfil Analítico da Bentonita. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), boletim n. 4, 33p., 1973.

[19] MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. Fuel, v. 87, p. 3477-3480, 2008.

[20] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Boletim mensal dos combustíveis renováveis, ed. 56, 2012.

[21] MOORE, D. M.; REYNOLDS JÚNIOR, R. C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 332p., 1989.

[22] MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13, p. 825-834, 2009.

[23] OTERA, J.; NISHIKIDO, J. Esterification.2ª ed., Wiley-VCH Verlog GmbH e Co: Weinhein, 376p., 2010.

[24] PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. De. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. Cerâmica, v. 60, p. 171-178, 2014.

[25] PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Tese (Doutorado), Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 140 p., 2008.

[26] RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel. Bioresource Technology, Essex, Inglaterra, GB, v. 99, n. 17, p. 8175-8179, 2008.

[27] REZENDE, M. J. C. Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel. Tese (Doutorado), Pós-Graduação em Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro- RJ, 154 p., 2006.

[28] RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. Cerâmica, v. 52, p. 260 – 263, 2006.

[29] ROSSETTO, E.; BERALDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. Química Nova, v. 2, n. 8, p. 2064-2067, 2009.

[30] RUTZ, D.; JANSSEN, R. Biofuel technology handbook. 2ª ed., München, Alemanha: WIP, 152p., 2008.

[31] SHAHID, E. M; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 15, p. 4732-4745, 2011.

[32] SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO_3, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese de Doutorado, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2011.

[33] SOUZA SANTOS, P. de. Ciência e tecnologia de argilas. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 2ª ed., 408p., 1989.

[34] SOUZA SANTOS, P. de. Tecnologia das argilas, aplicada as argilas brasileiras, Ed. Edigard Blucher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 340 p., 1975.

[35] VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. Química Nova, v. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.

[36] VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de; SOUZA SANTOS, H. A importância das argilas industriais brasileiras. Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.

[37] VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. Bioresource Technology, v. 92, p. 297-305, 2004.

[38] VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P. de; SOUZA SANTOS, H. de. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. Química Nova, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

[39] WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. Bioresource Technology, Essex, Inglaterra, GB, v. 100, n. 11, p. 2883-2885, 2009.

[40] ZHANG, W. A.; CHEN, D. Z.; XU, H. Y.; SHEN, X. F.; FANG, Y. E. Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties oh polystyrene clay nanocomposities prepared by using X-ray irradiation technique. European Polymer Journal, v. 39, p. 2323-2328, 2003.

Capítulo 10

Síntese e caracterização de catalisadores de molibdênio suportado em alumina visando obtenção de biodiesel

Normanda Lino de Freitas
Laryssa Feitosa Lopes Meira de Assis
Gabrielle de Sousa Brito

Resumo: O interesse no desenvolvimento de nanopós ou materiais nanoestruturados tem despertado atenção de vários pesquisadores no estudo da preparação de vários sistemas cerâmicos por diferentes métodos de síntese química para uso em catálise. A catálise é um processo que acontece na superfície e as altas áreas superficiais, produzidas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu volume, vêm a ser de crucial importância. Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos no intuito de se produzir partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração, estreita faixa de distribuição de tamanho e elevada área de superfície. Em processos catalíticos, a forma de obtenção deve ser capaz, também, de gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permita o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros. Entre esses sistemas cerâmicos utilizados como catalisadores e suportes catalíticos em vários processos da indústria petroquímica, a alumina tem um destaque especial em função das suas excelentes propriedades térmicas, químicas e físicas. O objetivo deste trabalho foi obter o catalisador Mo/α-Al_2O_3, utilizando alumina sintetizada por reação de combustão, para servir como suporte catalítico para o molibdênio, este incorporado à alumina mediante impregnação por dispersão física via úmido, visando futura aplicação na produção de biodiesel. Antes e após a impregnação os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica (DG), potencial zeta (PZ), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), análise textural por adsorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram a presença da fase cristalina alumina (α-Al_2O_3) nas amostras estudadas e, após a impregnação, a segunda fase secundária formada de óxido de molibdênio (MoO_3), evidenciando a eficiência da síntese por combustão e da impregnação, respectivamente. Os catalisadores α-Al_2O_3 e Mo/α-Al_2O_3 resultaram em aglomerados com diâmetros medianos de 55,86 e 57,37 nm, nesta ordem, e a análise química comprovou a presença dos óxidos utilizados. Diante dos resultados alcançados neste trabalho, espera se uma promissora aplicação desses catalisadores na catálise heterogênea de produção de biodiesel.

Palavras-chaves: Biodiesel. Molibdênio. Suporte catalítico. Catálise heterogênea.

1. INTRODUÇÃO

Na atual conjuntura, que consiste em um uso extensivo de combustíveis de origem fósseis, aumento dos preços globais e uma intensa demanda de energia, resultam em um aumento potencial da emissão de gases do efeito estufa e a necessidade de utilizar, mais efetivamente, fontes energéticas renováveis e viáveis. Afim de minimizar consequências esperadas por vários estudos e cientistas, pesquisadores buscam incansavelmente por otimização e melhoria na produção de um biocombustível que já é realidade, o biodiesel, que é uma alternativa ao diesel em motores movido a tal combustível (Yaashikaa *et al.,* 2022; Esmaeili, 2022).

O biodiesel, segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2020), é um combustível biodegradável derivado de óleos vegetais e gordura animal obtido a partir da transesterificação. Tal biocombustível tem como vantagens, em relação ao diesel, menor inflamabilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, composição livre de enxofre, entre outros (Brahma, 2022).

O processo de síntese do biodiesel, configura-se em uma reação entre os triglicerídeos e um álcool (etanol ou metanol) com auxílio de um catalisador, produzindo éster e glicerina (Alsharifi e Znad, 2019). Os catalisadores homogêneos apresentam resultados problemáticos, como o alto consumo de energia, difícil recuperação do glicerol, saponificação e a produção de efluentes que influencia negativamente no meio ambiente (Olutoye e Hameed, 2011; Santos, 2016; Alsharifi e Znad, 2019), em contrapartida os catalisadores heterogêneos trazem como benefícios a facilidade de separação, pureza do produto, reutilização e custo de produção, mostrando-se assim, ser um catalisador mais adequado no quesito sustentabilidade (Brahma, 2022).

Nesse contexto, dentre os elementos utilizados para a catálise heterogênea, a alumina (Al_2O_3) exerce função de suporte catalítico, pois a mesma possui uma área superficial elevada (Aras, 2011; Cordeiro *et al.,* 2011; Singh e Verma, 2019). Segundo Salahudeen *et al.,* (2015), o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) é um dos materiais cerâmicos mais aplicados na indústria por apresentar características como: estabilidade química e térmica, transparência, alta resistência elétrica entre outras características que proporcionam a Al_2O_3 vasta aplicação em membranas, coberturas protetoras anti oxidantes, suportes catalíticos e catalisadores.

Os suportes catalíticos mais utilizados na catálise são a α e γ-Al_2O_3 (evangelista *et al.,* 2016; Doustdar *et al.,* 2017; Freitas, *et al.,* 2019; Dantas *et al.,* 2019; Simões *et al.,* 2020; Yu *et al*., 2020). Estudos de difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), realizados por Kim e Lee (2013) forneceram com êxito a estrutura atômica de γ- cristalino, θ- e α-Al_2O_3.

Estes autores relataram que as nanopartículas são conhecidas por terem propriedades físicas diferentes de seus análogos em massa, uma característica que possui amplo potencial tecnológico. Conhecimento detalhado das estruturas atômicas de diversas polimorfos metaestáveis/estáveis em nanopartículas de alumina com tamanhos de partícula variados são essenciais para entender suas propriedades macroscópicas e o comportamento de suas transições de fase. A α-Al_2O_3 foi a estrutura sintetizada como suporte e sendo apresentada neste trabalho.

Com intuito de contribuir para desenvolvimento e otimização dessa linha de pesquisa, este presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar o catalisador

heterogêneo Mo/α-Al_2O_3, preparado no método de impregnação úmida, o mesmo, posteriormente será avaliado na produção de biodiesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente vários óxidos metálicos têm sido estudados para a síntese de biodiesel visto que o uso de catalisadores sólidos ao invés de catalisadores homogêneos pode potencializar a produção de biodiesel diminuindo os custos devido à reutilização do catalisador durante sua vida útil (Ganesan *et al.,* 2021; Simões *et al.,* 2020; Kesserwana *et al.,* 2020; Ameen *et al.,* 2020; Freitas *et al.,* 2019; Dantas *et al.,* 2017; Chouhan e Sarma, 2011).

Outras vantagens da catálise heterogênea que podem ser consideradas são: menor desperdício de água, minimizando a geração de efluentes durante o processo; e o processo de separação do biodiesel da glicerina, o qual é muito mais fácil quando comparado à catálise homogênea (Manojkumar *et al.,* 2021; Ganesan *et al.,* 2021; Cordeiro *et al.,* 2011). Um fator importante é que o uso de catalisadores heterogêneos pode reduzir significativamente os custos de produção do biodiesel colocando-o assim em um patamar de competitividade com o diesel do ponto de vista econômico (Ganesan *et al.,* 2021; Ghesti, 2009).

Na catálise heterogênea, o catalisador é formado por uma fase ativa e um suporte, de forma que quando acontece a impregnação do ativo no suporte, esses catalisadores são particularmente chamados de catalisadores suportados. Devido ao sinergismo, eficiência e eficácia dos catalisadores suportados, inúmeras pesquisas com aplicação em variadas áreas são desenvolvidas com foco nesse tipo de sistema catalítico (Yu et al, 2020; Wang *et al.,*2020; Xiao *et al.,* 2020).

Nos últimos anos, com o constante avanço da indústria para a produção de biodiesel, várias classes de compostos químicos têm sido propostas como potenciais catalisadores para a produção do biodiesel. Dentre eles, pode-se citar zeólitas, óxidos e sais inorgânicos (suportados em Al_2O_3 ou SiO_2) (Helmi *et al.,* 2021; Ameen *et al.,* 2020; Kesserwana *et al.,* 2020; Lani *et al.,* 2020). Catalisadores sólidos ácidos vêm sendo testados na reação de transesterificação e a sua atividade catalítica está relacionada à concentração dos sítios ativos, tamanho de poros, volume de poro e área superficial.

Aluminas, ou mais amplamente, materiais que possuem alumínio, apresentam significante relevância tecnológica.

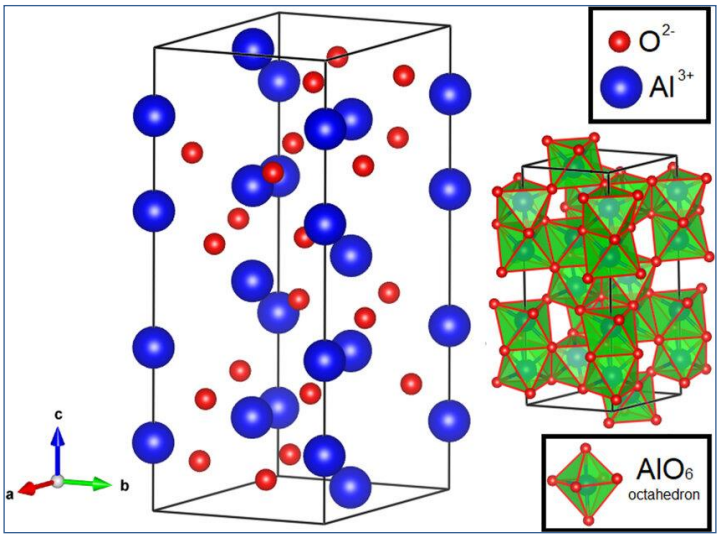
Alumina é um dos materiais cerâmicos mais estudados, por suas diversas propriedades físico-químicas e aplicações como adsorventes, catalisadores e suporte catalítico (Liu *et al.,* 2019; Cejka, 2003).

A alumina possui grande variedade de estruturas de transição, e, é importante ressaltar que apesar de serem formas de transição, não são meta-estáveis. Esses óxidos são relativamente estáveis, tanto que são utilizados industrialmente, em diversas aplicações. Essas estruturas podem ser obtidas de diversas maneiras, uma delas, com o aumento da temperatura no processo de desidratação da boemita (AlOOH, oxihidróxido de alumínio). O aquecimento gradual converte a boemita em estruturas de transição até que, finalmente, obtem-se a estrutura termicamente estável de alumina, conhecida como α-Al_2O_3 (alfa-alumina), ou corundum (Santos, 2016).

A Figura 1, ilustra a célula unitária cristalina da α-Al_2O_3. O monocristal α-Al_2O_3 pertence ao grupo espacial R$\bar{3}$c (nº 167 nas Tabelas Internacionais de Cristalografia), com a constante de rede a=b=4,7589 Å, c=12,991 Å, α=β=90° e γ=120°. A célula unitária apresenta duas unidades de fórmula com dez íons, 4 Al^{3+} em 12c e 6 O^{2-} íons nas posições 18 e Wyckoff, respetivamente (Eftimie e Avram, 2020).

Cada íon Al é coordenado por dois grupos de íons de oxigénio, e cada grupo é constituído por três íons localizados no mesmo plano perpendicular ao eixo c do cristal, em ambos os lados de cada íon de alumínio.

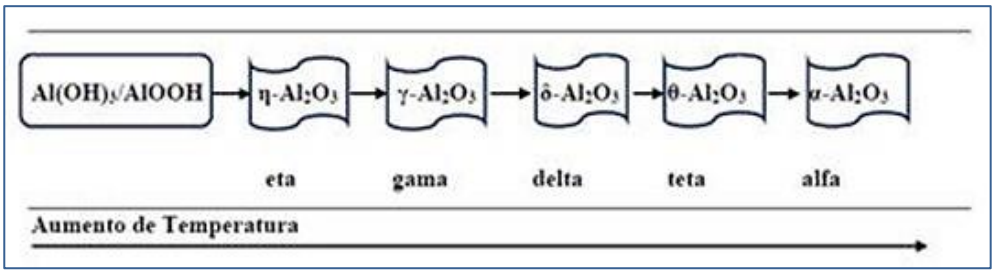
Figura 1. Célula unitária cristalina α-Al_2O_3.



Fonte: (Eftimie e Avram, 2020).

Em geral, o comportamento catalítico dos óxidos de alumínio, seja como catalisador ou suporte catalítico depende de suas propriedades estruturais, texturais e química ácido/básicas. Esses materiais com aplicações catalíticas são obtidos a partir da desidratação de precursores hidróxidos ou óxi-hidróxidos de alumínio em uma larga faixa de temperatura entre 200 a 1200°C, produzindo as chamadas aluminas de transição (Figura 2). A temperatura superior a 1200°C é formado α -alumina, que é a fase termodinamicamente mais estável (Santos, 2016; Honkanen *et al.,* 2008). Essas transformações de fase cristalina, texturais e químicas das aluminas dependem do método de preparação e condições de tratamento térmico utilizados (Khaleel e Al-Mansouri, 2010).

Figura 2. Sequência de formação das aluminas de transição via tratamento térmico.



Fonte: (Santos, 2016).

A alumina é considerada um óxido de extrema importância em inúmeras reações catalíticas como craqueamento e desidratação de álcoois, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para metais. Possui alta área superficial, proferindo boa dispersão do metal impregnado, além de ser um suporte relativamente barato e estável a temperaturas elevadas e por isso é muito utilizada na catálise. É um suporte amorfo e apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais (Costa *et al.,* 2021; Freitas *et al.,* 2021a; Freitas *et al.,* 2021b; Simões *et al.,* 2020; Freitas *et al.,* 2019; Bugrova *et al.,* 2019; Xu *et al.,* 2019).

Atualmente vários metais têm sido estudados para a síntese de biodiesel. Os compostos do grupo V, VI e VII, dos metais de transição, em particular de molibdênio (VI), são amplamente utilizados como catalisadores em diversos processos da indústria petroquímica (Šustek *et al*., 2015; Liu *et al.,* 2014). Normalmente, é utilizado suportado em sólidos de elevada área superficial, tais como alumina, sílica, sílica-alumina e zircônia, melhorando sua atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica nas reações catalíticas. Catalisadores de molibdênio suportado em alumina têm se mostrado altamente ativos em diversos processos catalíticos, tais como reações de esterificação (Mitran *et al.,* 2012) e hidrodesulfurização (Liu *et al.,* 2014).

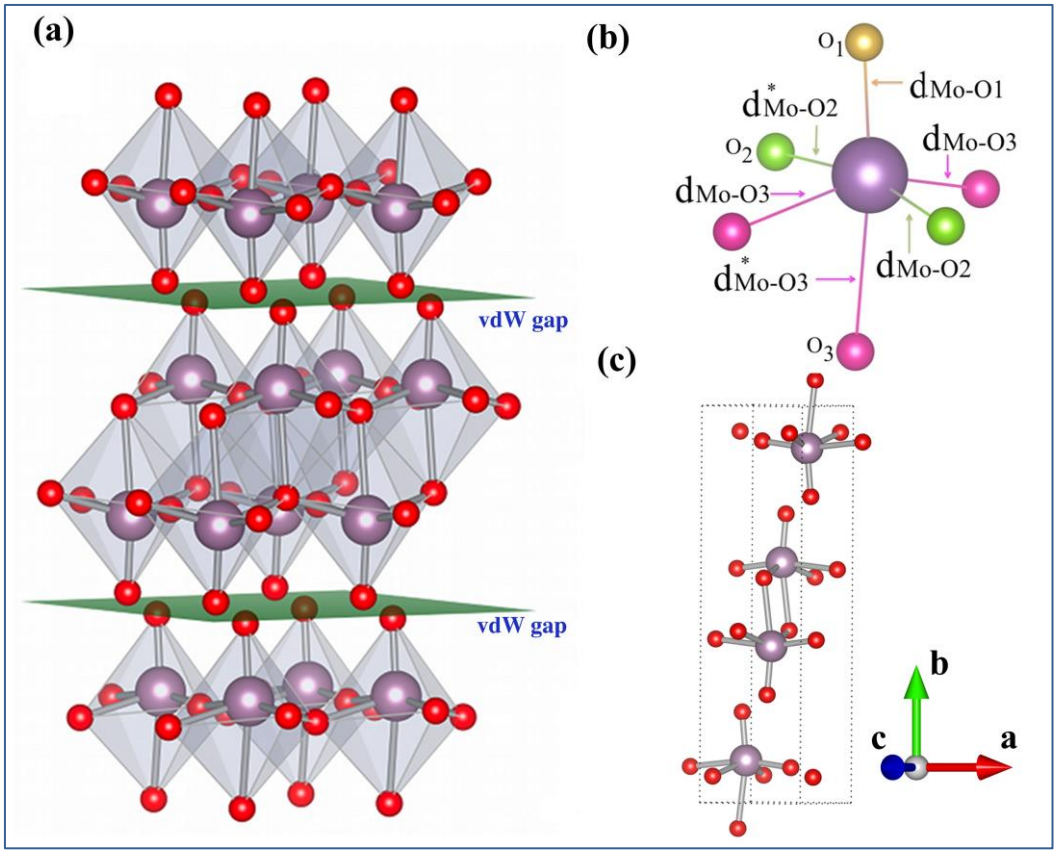
O óxido de molibdênio é um dos fascinantes óxidos de metais de transição que possui características químicas atraentes e diferentes devido aos seus múltiplos estados de valência presentes no octaedro MoO_6 (Sharma *et al.,* 2020). O MoO_3 tem também sido amplamente utilizado em catálise heterogênea como um material "autónomo", quando ativado por deposição num suporte de óxido adequado e tem aplicações em hidrocraqueamento, processos de dessulfurização e inversão devido às suas características únicas (Sharma *et al.,* 2020).

O óxido de molibdénio nanoestruturado tem apresentado uma elevada atividade e está a ser utilizado em diversas aplicações, tais como em dispositivos de armazenamento de energia e dispositivos optoeletrônicos devido às suas boas propriedades estruturais, ópticas e eletroquímicas aprimoradas (Sharma *et al.,* 2020), como catalisadores para produção de biodiesel a partir de óleo residual (Silva *et al.,* 2024).

O MoO_3 existe em três fases que são, o MoO_3 ortorrômbico (α-MoO_3), o MoO_3 monoclínico (β-MoO_3) e o MoO_3 hexagonal (h-MoO_3). Entre eles, o α-MoO_3 é a fase mais termodinamicamente estável com uma estrutura em camadas onde se formam camadas paralelas devido às forças de atração de van der Waals no octaedro MoO_6 (Sharma *et al.,* 2020). Como se pode observar na Figura 3, a estrutura cristalina do α-MoO_3 é composta

por folhas de octaedros de MoO_6 distorcidos e com arestas partilhadas. Cada octaedro contém três simetrias distintas de íons de oxigênio, que ocupam posições 4c Wyckoff no grupo espacial ortorrômbico Pbnm. As folhas de MoO_3 estão empilhadas ao longo da direção da rede da célula unitária ortorrômbica e estão fracamente ligadas através de uma região comumente referida como "lacuna de van-der-Waals". (Ding *et al.,* 2012).

Figura 3. Estrutura do ortorrômbico, α-MoO_3. (a) Octaedros Mo (roxo) e O (vermelho) são ilustrados, bem como o intervalo vdW (camada verde). (b) Os íons de oxigénio com simetria distinta no octaedro MoO_6 são rotulados como O1, O2 e O3. (c) A célula unitária convencional.



Fonte: (Ding *et al.*, 2012).

A versatilidade dos catalisadores de molibdênio suportado em alumina está relacionada à habilidade dos íons Mo aparecerem na superfície do suporte como espécies estabilizadas em diferentes estados de oxidação, do Mo^{+6} a MoO (Haber, 1994). No caso da adição do óxido de Mo sobre o suporte de alumina é reportado ser favorecido à formação de monocamada, devido sua forte interação com o suporte (Navajas *et al.,* 2020; Sankaranarayanan *et al*., 2011).

Com isso, vários pesquisadores tem estudado a aplicação do molibdênio suportado na alumina (Al_2O_3) para obtenção de biodiesel (Navajas *et al.,* 2020, Ameen *et al.,* 2019, Ameen *et al.,* 2016, Bose e Das, 2016; Abello *et al.,* 2001).

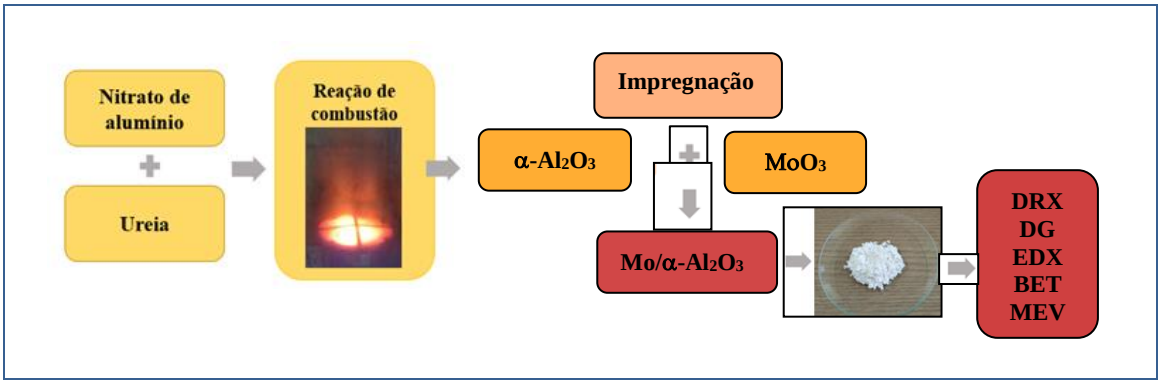
Neste presente Capítulo, portanto, é apresentado a síntese de α-Al_2O_3 por reação de combustão, bem como a preparação do catalisador heterogêneo Mo/α-Al_2O_3 pelo

método de impregnação por dispersão física via úmido e ainda as suas respectivas caracterizações por difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica (DG), potencial zeta (PZ), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), análise textural por adsorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Concernente ao molibdênio, esse metal foi escolhido como fase ativa, levando em consideração sua utilização em processos industriais de larga escala, e em pesquisas para obtenção de biodiesel.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar o objetivo da pesquisa, busca-se adotar uma abordagem quantitativa de caráter experimental, uma vez que este estudo visa caracterizar e avaliar os resultados obtidos pelos catalisadores na produção de biodiesel, por meio do processo de transesterificação por rota metílica e etílica. Diante disso, todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Síntese e Materiais Cerâmicos (LabsMac) e no Laboratório de Caracterização de Materiais, ambos pertencentes a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A metodologia foi dividida em três etapas: a) síntese por combustão do suporte catalítico (a-Al_2O_3); b) impregnação da alumina com molibdênio para obtenção do catalisador Mo/a-Al_2O_3; c) caracterização dos catalisadores obtidos por difração de raios X, distribuição granulométrica (DG), potencial zeta (PZ), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), análise textural por adsorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 4 está ilustrado um Fluxograma simplificado da Metodologia desenvolvida.

Figura 4. Fluxograma metodológico.



Fonte: Autores (2024).

3.1. SÍNTESE DA ALUMINA

Entre os métodos alternativos utilizados para a produção de alumina, em nível de laboratório, o método por reação de combustão tem sido empregado com sucesso, isso porque, quando comparada a outros métodos de sínteses, a combustão torna-se mais vantajosa devido a sua simplicidade, o seu pequeno tempo de duração, o seu baixo consumo de energia durante a síntese e o fato de seu produto final não necessitar passar por calcinações. Tendo em vista isso, foi estabelecida, para a produção da alumina, a reação de combustão. Sendo assim, para tal, foram utilizados dois reagentes: o nitrato de

alumínio nonohidratado, $Al(NO_3)_3).9H_2O$ (como agente oxidante) e a ureia, $(NH_2)_2CO$ (como combustível/agente redutor).

A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos, proposto por Jain et al, 1981, e, assim, a mistura redox do nitrato e do combustível foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico projetado para síntese de combustão (Costa e Kiminami, 2012). Esta metodologia, foi adotada por Freitas *et al.,* (2006), Arimatéia *et al.,* (2019), Simões *et al.,* (2020), Freitas *et al.,* (2021a), Freitas *et al.,* (2021b) e Costa *et al.,* (2021). Por fim, o pó resultante que se apresentou poroso, volumoso e com coloração branca, foi desaglomerado no almofariz e, em seguida, passado por uma peneira de 325mesh.

3.2. IMPREGNAÇÃO DA ALUMINA

Os catalisadores possuem a função de diminuir a energia necessária para que uma reação ocorra e, assim, seu tempo diminua. Sendo assim, a fim de proporcionar um maior poder catalítico ao suporte, a alumina foi impregnada com o trióxido de molibdênio (MoO_3). O processo de impregnação utilizado foi por dispersão física via úmida (Xie, *et al.,* 2006), no qual o Mo foi introduzido na alumina na concentração de 30%. Entretanto, como não possuímos o molibdênio em sua forma pura, foi fundamental a realização de cálculos para que fosse determinada a quantidade necessária do óxido para a impregnação. Para isso, a massa da fonte precursora de molibdênio foi calculada segundo as Equações 1 e 2, respectivamente:

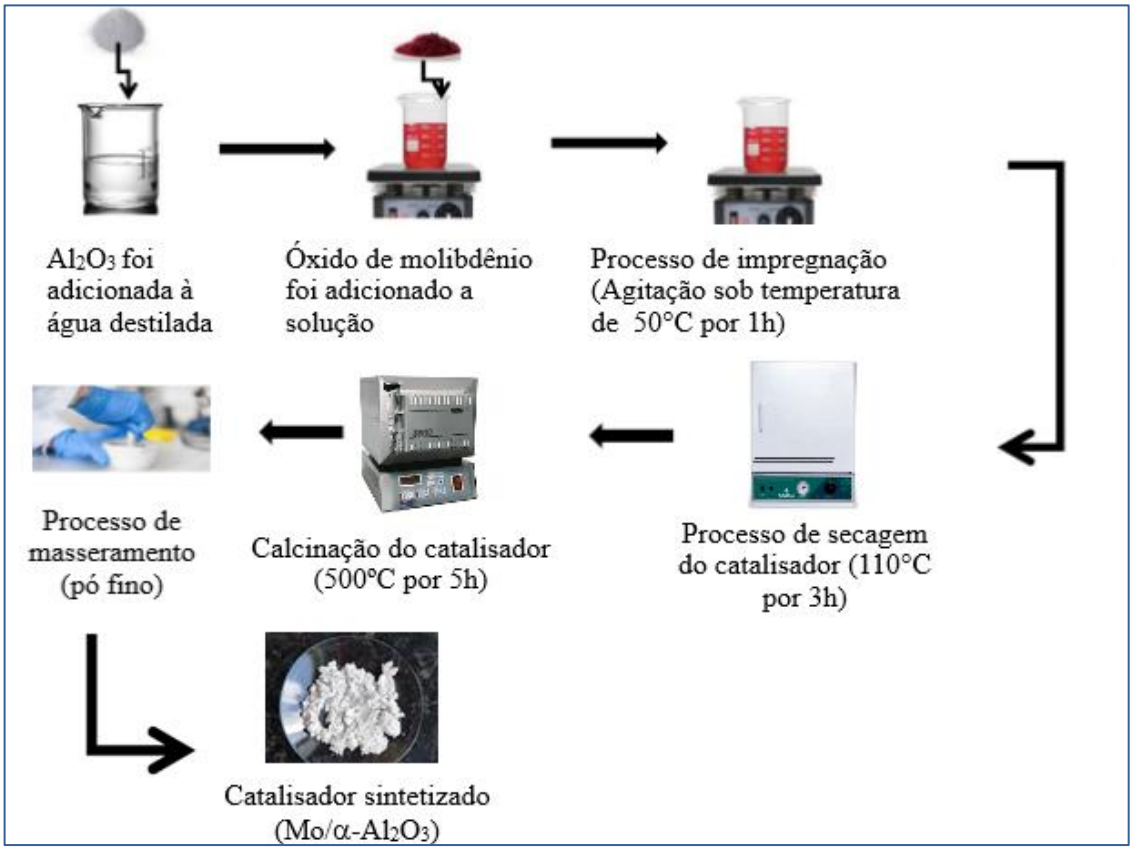
$$P = \frac{mMo}{m_{Mo} + m_{\alpha - Al_2O_3}} \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$m_{sal} = \frac{m_{Mo}}{P_{Mo}} \quad \text{(Eq. 2)}$$

Onde: m_{Mo} e m_{Al2O3} são a massa do molibdênio (g) e a massa da alumina (g), respectivamente, e P é o percentual do metal a ser impregnado, neste caso, de 0,3 ou 30%.

Uma vez determinada a massa de óxido de molibdênio (m_{sal}), levando em consideração o percentual do óxido de molibdênio presente no sal (P_{Mo}), esta foi dissolvida em água para a obtenção de uma solução, a qual foi misturada a alumina na proporção de 1:30. A mistura, então, foi colocada em um becker e agitada por 1h a temperatura ambiente, sendo, em seguida, a fase líquida evaporada em estufa com circulação de ar a 70ºC. Após a evaporação da fase líquida, o material foi mantido por 3 horas a 110ºC. Preparado o catalisador, este será calcinado a 500ºC por 5 horas sob ar atmosférico, seguindo a sequência de aquecimento de 100ºC/0,5h; 200ºC/1h; 350ºC/3h e 500ºC/5h, com taxa de aquecimento de 5°C/min e, de resfriamento de 10°C/min até alcançar a temperatura ambiente, Figura 5.

Figura 5. Fluxograma de preparação do catalisador Mo/a-Al_2O_3.



Fonte: Autores (2024).

3.3. CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA SINTETIZADA E IMPREGNADA

3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito dos catalisadores foram determinados a partir dos dados de DRX, utilizando um difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-Kα), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 kV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160. A cristalinidade e o tamanho médio de cristalito foram obtidos utilizando o *software* DIFFRAC.EVA. Estes procedimentos foram realizados no LabSMaC/UFCG.

3.3.2. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição do tamanho de partículas das amostras foi realizada utilizando a técnica de difração *Laser* em analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific), que mede a granulometria na faixa de 0,3 nm a 8 µm. O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Estes procedimentos foram realizados no LabSMaC/UFCG.

3.3.3. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica que determina semi-quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. A técnica de fluorescência de raios X é não-destrutiva para todos os tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pós, discos, entre outros. Desta forma, essa técnica é utilizada para pesquisa e controle de qualidade em uma ampla área de atuação. O equipamento utilizado para a determinação do EDX foi o Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu, do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG.

3.3.4. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

A determinação da área superficial das amostras sendo realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visa determinar a área superficial específica. Para a realização das análises, as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 150 ºC por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 350°C por 4 horas. A partir de isotermas de adsorção de gases é possível obter as características de suas texturas.

Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200e, marca Quantachrome do Laboratório de Síntese Materiais Cerâmicos da UAEMa/UFCG.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da equação 3 (Reed, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Onde, D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm); ρ = densidade específica (g/cm3); S_{BET} = área superficial (m^2/g). O volume de poro e o diâmetro de poro serão determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

3.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para serem analisados, os pós tiveram de ser dispersos com ultrassom em acetona e depositados sobre o porta amostra de alumínio. O porta amostra foi recoberto com uma película de ouro, que atuou como meio condutor. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Tescan (Brno, República Tcheca), modelo Vega3 da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SÍNTESE DA ALUMINA

Durante a síntese foram observadas algumas características gerais do processo de combustão para a obtenção da alumina, como mostrado na Tabela 2. Foi verificada uma

cor amarela da chama, o tempo de chama foi de 53 segundos, a temperatura de chama máxima foi de 717 °C e o tempo total da reação foi de 15 minutos.

Tabela 2. Características gerais da combustão.

Cor da chama	Amarela
Temperatura de chama máxima	717°C
Tempo de chama	53 segundos
Tempo total da reação	15 minutos

De acordo com os resultados alcançados, pode-se afirmar que a reação de combustão foi bem sucedida, visto que o processo foi realizado de maneira simples, rápida e eficaz, além da relativa baixa temperatura de combustão alcançada, que de acordo com Dantas e Costa (2019) propicia a produção de materiais porosos com uma considerada área superficial, dando condições para a presença de prováveis sítios ativos na catálise. O produto final da síntese de combustão foi na forma de flocos porosos e de fácil desaglomeração. Observando a Figura 6 é possível visualizar o momento da chama durante a combustão (6a) e o seu produto final (6b).

Figura 6. Ilustração da reação de combustão. a) Chama de combustão observada durante a síntese do suporte catalítico α-Al_2O_3 e b) pó de α-Al_2O_3 resultante da reação de combustão.

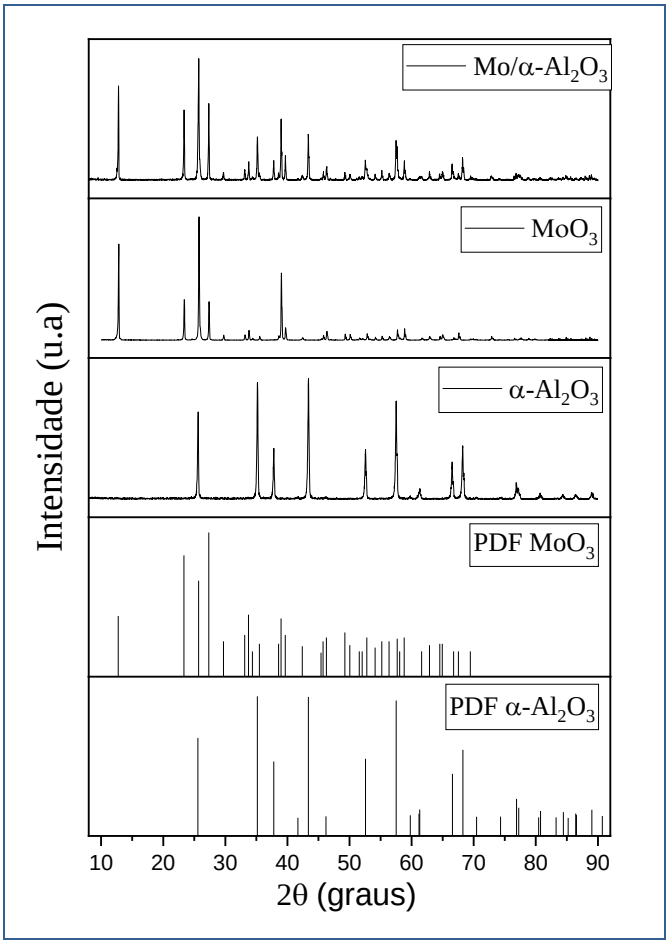
(a) (b)

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 7 estão ilustrados os difratogramas de raios X dos catalisadores de α-Al_2O_3, obtido a partir da reação de combustão, e Mo/α-Al_2O_3, resultante da impregação por via úmida do óxido de molibdênio no suporte alumina.

Figura 7. Difratogramas de raios X dos catalisadores α-Al_2O_3 e Mo/α-Al_2O_3.



Por meio da Figura 7, podemos observar a presença da fase cristalina estável α-Al_2O_3 (ficha padrão CSM 83-1399). Observa-se também para o processo de impregnação utilizado, a segunda fase formada de α-MoO_3 (trióxido de molibdênio) (ficha padrão CSM 5-508) ortorrômbica pura e cristalinos (a = 3.9620 Å, b = 13.8580 Å e c = 3.6970 Å, grupo espacial Pbnm). Os principais picos de difração em ângulos 2θ de 12,76°, 23,33°, 25,70°, 27,33°, 33,73°, 38,98° e 49,24 correspondem aos planos (020), (110), (040), (021), (111), (060) e (002). Estes resultados estão de acordo com os relatados por Silveira et al (2015); Silva *et al.,* (2018); Freitas *et al.,* (2019), Ameen *et al.,* (2019).

4.2.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

De acordo com os resultados obtidos no Horiba, os diâmetros esféricos equivalentes em função do volume para os catalisadores α-Al_2O_3 e Mo/α-Al_2O_3 estão ilustrados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Figura 8. Distribuição granulométrica do catalisador α-Al_2O_3.

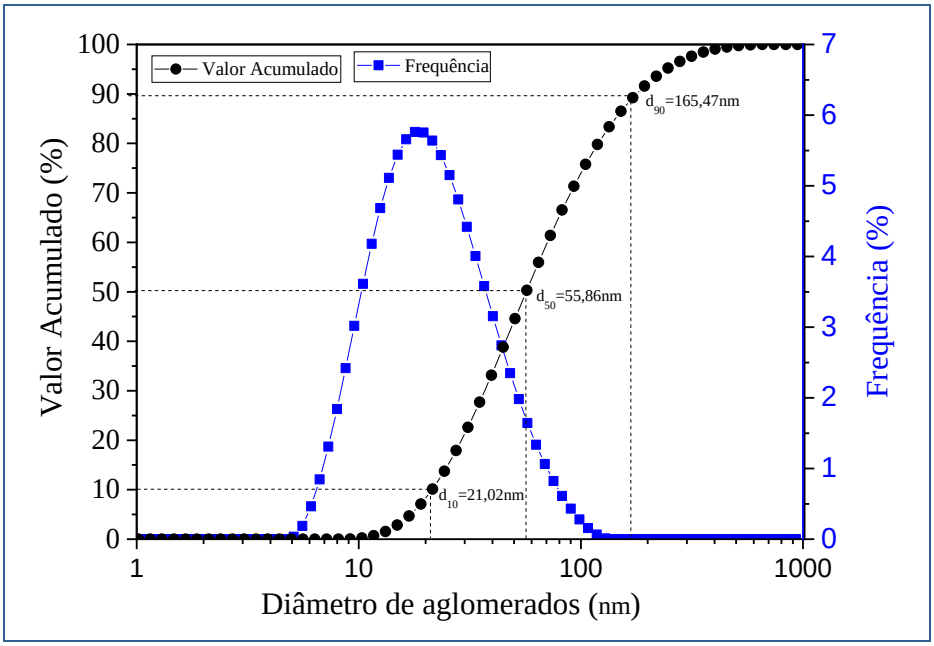
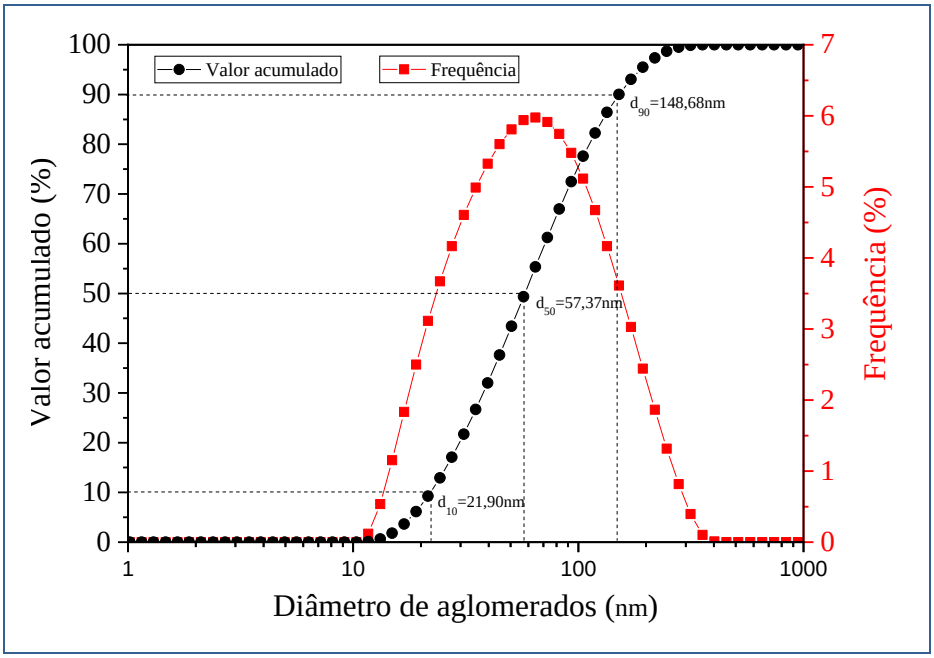


Figura 9 - Distribuição granulométrica do catalisador Mo/α-Al_2O_3.



A partir dos histogramas de frequência da distribuição dos aglomerados e as curvas acumulativas observa-se uma distribuição monomodal de tamanho de aglomerados, tanto para a alumina (α-Al_2O_3) quanto para o Mo/ α-Al_2O_3, mesmo após a impregnação. A faixa de distribuição desses aglomerados se estenderam de 10,00 nm a 100,00 nm para a alumina pura e uma faixa de distribuição de 10,00 nm a 125,00 nm para a alumina impregnada. Observa-se também que 30% das amostras têm aproximadamente 40 nm, evidenciando assim, uma certa uniformidade no tamanho do diâmetro das partículas nas duas amostras.

Na Tabela 2, a seguir, tem-se a comparação entre os valores resultantes da análise entre a alumina pura e a alumina impregnada.

Tabela 2. Medidas centrais da distribuição dos aglomerados das amostras dos catalisadores.

Amostra	d(10%) nm	d(50%) nm	d(90%) nm	$D_{médio}$ nm	Moda nm	Potencial Zeta (mV)
α-Al_2O_3	21,02	55,86	165,47	58,1	47,6	-45.3
Mo/α-Al_2O_3	21,90	57,37	148,68	57,4	60,7	-30.0

Os catalisadores resultaram em diâmetros de aglomerados medianos de 55,86 nm para a α-Al_2O_3 e 57,37 nm de Mo/α-Al_2O_3. O esperado, segundo a literatura, seria que essa medida mediana do diâmetro de aglomerados diminuísse conforme a alumina fosse suportada com o molibdênio, todavia isso não aconteceu no presente experimento. Um dos motivos desse evento se deve ao processo de impregnação, no qual se encontra a alumina, água destilada, molibdênio e a barra magnética. Conforme a barra magnética inicia o seu processo rotacional, devido a alumina ter uma granulometria muito fina, inicia o processo de formação de aglomerados de partículas (pois quanto mais fina, mais propensa a aglomerar com mais facilidade) (Alves, 2017).

O potencial zeta é o potencial eletrostático que está presente entre a camada rígida e a camada difusa da partícula. Tal potencial garante a estabilidade no sistema ou atua na repulsão de outras partículas (quanto maior a força de repulsão, maior potencial zeta, e menor será a probabilidade do sistema se aglomerar). Suspensões com valores de potencial zeta inferiores a -30 mV ou superiores a +30 mV são considerados estáveis (Castro e Gouveia, 2000). No presente trabalho as amostras obtiveram como resultados para alumina impregnada um potencial zeta de -45,3 mV e para a alumina impregnada um potencial zeta de -30 mV.

4.2.3. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

Os resultados obtidos a partir da análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagem dos elementos presentes no suporte e no catalisador.

Amostra	Al_2O_3 (%)	MoO_3 (%)	Impurezas (%)
α-Al_2O_3	99,1	0	0,9
Mo/α-Al_2O_3	60,7	37,9	1,4

Os dados da Tabela 3 corroboram os dados obtidos por meio da difração de raios X, evidenciando que, inicialmente, a fase cristalina majoritária era a α-Al_2O_3. Após a impregnação, houve a formação da fase secundária de MoO_3, mas α-Al_2O_3 continuou sendo a fase principal, como indicado pelo maior valor percentual (57%), indicando que, de fato, a alumina está atuando como suporte catalítico. Frente aos resultados obtidos nesse trabalho, foi possível comprovar o sucesso da síntese por reação de combustão para obter um bom suporte catalítico e com as características adequadas para receber um

metal ativo, o que viabiliza e potencializa a sua aplicação como catalisador sólido. Assim, espera-se contribuir para soma das pesquisas com foco na busca e no desenvolvimento de catalisadores sólidos suportados e que apresentam promissora viabilidade para aplicação.

4.2.4. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

As Figuras 10 e 11, encontram-se apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 como resultado da caracterização textural dos catalisadores de alumina pura (α-Al_2O_3) e impregnada (Mo/α-Al_2O_3) por dispersão física via úmida, respectivamente. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio abaixo, expõe histereses, fenômeno resultante da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás absorvido do tipo H3, determinado através da geometria dos poros, que exteriorizam formatos de cunha, cones e/ou placas paralelas.

Figura 10. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador de alumina pura (α-Al_2O_3).

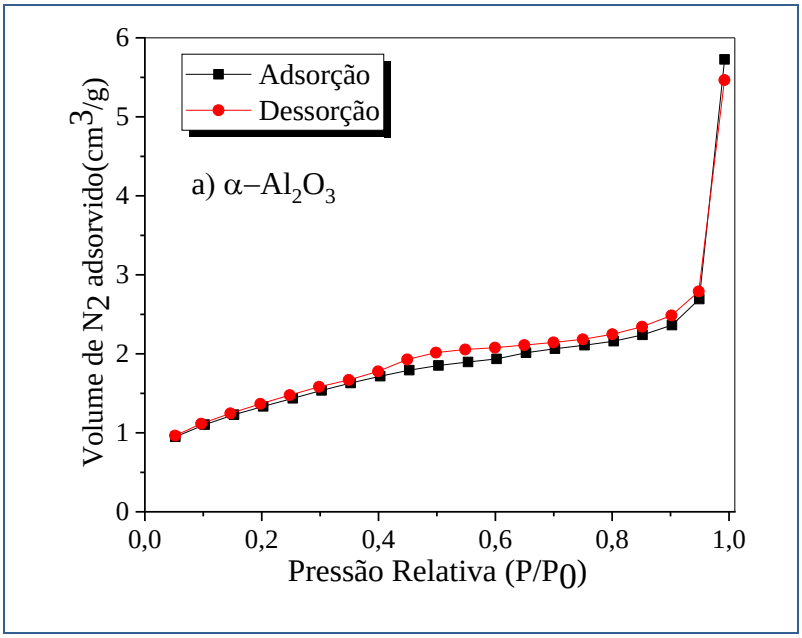
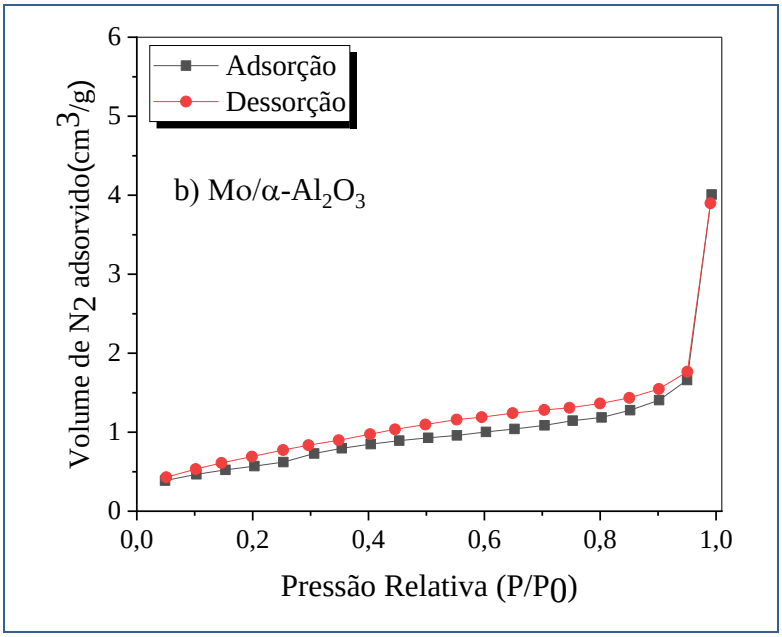


Figura 11. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador alumina impregnada (Mo/α-Al_2O_3).



A Tabela 4 apresenta os resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro da partícula (D_{BET}), volume de poro (V_P), diâmetro de poro (D_P) e densidade específica (p) para os catalisadores estudados.

Tabela 4. Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_P) e diâmetro de poro (D_P) dos catalisadores de alumina pura (α-Al_2O_3) e impregnada (Mo/α-Al_2O_3).

Catalisador	S_{BET} (m^2/g)	D_{BET*} (nm)	V_P (cm^3/g)	D_P (nm)	ρ**(g/cm^3)
α-Al_2O_3	4,82	237,6	0,007	3,41	5,238
Mo/α-Al_2O_3	2,25	644,6	0,005	3,40	4,137

D_{BET} calculados a partir dos dados da área superficial. **obtido por picnometria de hélio.

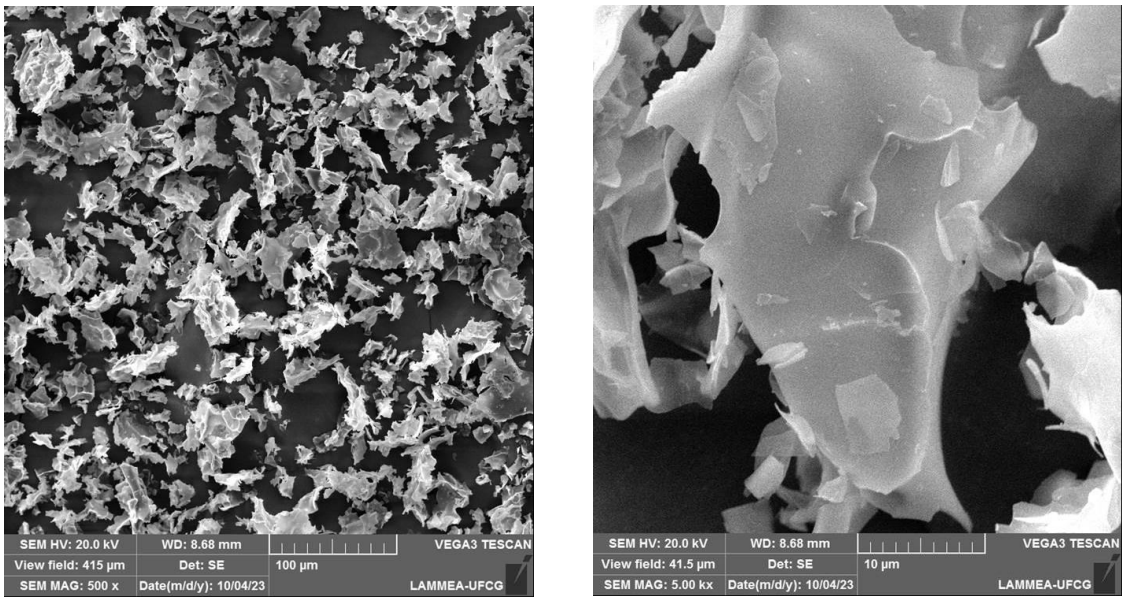
Por meio da Tabela 4 observa-se que para os catalisadores estudados o diâmetro médio dos poros apresentaram tamanho médio de 3,4 nm, o que está de acordo com a literatura (2,0 e 50 nm), materiais com este tamanho de poros são considerados materiais mesoporosos, confirmando assim as curvas das isotermas das Figura 10 e 11.

Nos parâmetros texturais para o suporte obtido (α-Al_2O_3), observou-se uma área específica de BET de 4,82 m^2/g e com a impregnação do MoO_3 (Mo/α-Al_2O_3) ocorreu uma diminuição para 2,25 m^2/g, isto é um indicativo de que MoO_3 na estrutura promove uma mudança parcial para o suporte mesoporoso. O decréscimo da superfície, também pode estar associado a um bloqueio de poros, devido a possível migração de MoO_3 para o interior dos poros.

4.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

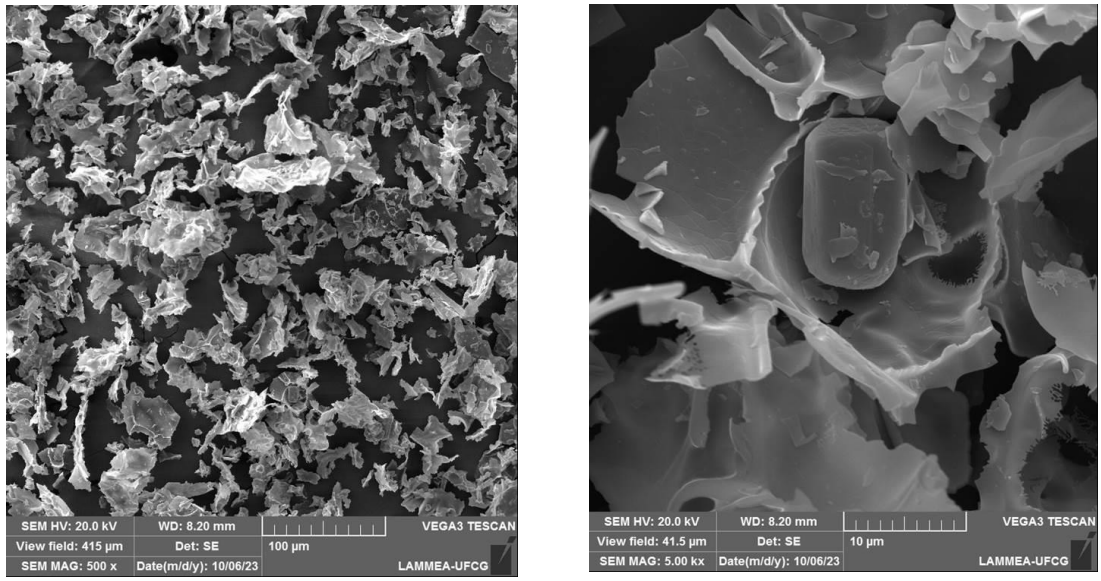
As Figuras 12 e 13 apresentam as micrografias realizadas a partir da microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores α-Al_2O_3 e Mo/α-Al_2O_3, respectivamente para um aumento de 500x e 5000x.

Figura 12. Micrografia obtida por MEV para o catalisador α-Al_2O_3 em aumento de a) 500x e b) 5000x.



(a) (b)

Figura 13. Micrografia obtida por MEV para o catalisador Mo/α-Al_2O_3 em aumento a) 500x e b) 5000x.



(a) (b)

Analisando as Figuras 11 e 12, observa-se a formação de aglomerados na forma de placas de tamanho irregulares, finos e porosos. Na Figura 13b, observa-se uma estrutura bem diferenciada da apresentada pela alumina pura (Figura 12b), apresentando partículas mais alongadas, esta mesma morfologia foi observada por Silva *et al.,*(2018), mostrando que há realmente a presença do MoO_3 no suporte, o que demonstra que após a impregnação de MoO_3, a estrutura apresentou uma boa dispersão e molhabilidade na interface da matriz que é a alumina pura.

5. CONCLUSÕES

Portanto, baseado nas informações apresentadas, a pesquisa contemplou resultados que tornam possível evidenciar, que o método de impregnação do trióxido de Molibdênio (MoO_3) por via úmida na alumina pura (α-Al_2O_3), forma o catalisador Mo/α-Al_2O_3, acentuado por meio das caracterizações realizadas, é possível verificar a incorporação de picos característicos de ambas as fases cristalinas esperadas. Do mesmo modo, foi assimilada a boa introdução do óxido ao suporte alumina, visto que houve uma boa aderência interfacial que o MoO_3 promoveu na amostra. Houve um aumento no tamanho dos aglomerados após a impregnação devido ao tempo dessa etapa, que possibilitou o surgimento de partículas menores passíveis de reaglomeração. Assim, espera-se quando da destinação para catálise heterogênea de produção de biocombustível, esses catalisadores contribuam com uma eficiente atividade e seletividade, principalmente devido a boa interação obtida entre o suporte e o metal,

REFERÊNCIAS

[1] ABELLO, M. C.; GOMEZ, M. F.; FERRETTI, O. Mo/γ-Al_2O_3 catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane: Effect of Mo loading. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p. 421-431, 2001.

[2] ALSHARIFI, M., ZNAD, H. Development of a lithium based chicken bone (Li-Cb) composite as an efficient catalyst for biodiesel production. **Renewable energy**, v. 136, p. 856-864, 2019.

[3] ALVES, A., A. M. **Extração de alumina-uma avaliação dos parâmetros influentes**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará.

[4] AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; RAMLI, A.; YUSUP, S.; ABDULLAH, B. The effect of metal loading over Ni/γ-Al_2O_3 and Mo/γ-Al_2O_3 catalysts on reaction routes of hydrodeoxygenation of rubber seed oil for green diesel production. **Catalysis Today**, v. 355, n. 15, p. 51-54, 2020.

[5] AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; RAMLI, A.; YUSUP, S.; ALNARABIJI, M. S. Catalytic hydrodeoxygenation of rubber seed oil over sonochemically synthesized Ni-Mo/γ-Al_2O_3 catalyst for green diesel production. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 90-102, 2019.

[6] AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; RAMLI, A.; YUSUP, S.; YASIR, M. Physicochemical properties of Ni-Mo/γ-Al_2O_3 catalysts synthesized via sonochemical method. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 64-71, 2016.

[7] ANDREICI EFTIMIE, E.-L.; AVRAM, N. M. Absorption spectra, ligand field parameters and g factors of Cr^{3+} doped α-Al_2O_3 laser crystal: ab initio calculations. **Physica**, v. 95, n. 4, 2019.

[8] ARAS, S. M. **Preparation, characterization of basıc alkali catalysts and biodiesel production with transesterification of oils with the existence of these catalysts**. Master Thesis. Gazi University, Science Institute, 2011.

[9] ARIMATÉIA, R. R.; HANKEN, R. B. L.; OLIVEIRA, A. D. B.; AGRAWAL, P.; FREITAS, N. L.; SILVA, E. S.; ITO, E. N.; MÉLO, T. J. A. Effect of alumina on the properties of poly(methylmethacrylate)/alumina composites obtained by melt blending. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 1 – 21, 2019.

[10] BIODIESEL. **ANP**, 2016. Disponível em: <https:// http://www.anp.gov.br//>. Acesso em: 01 de jun. de 2020.

[11] BOSE, S.; DAS, C. Preparation, characterization, and activity of γ-alumina-supported molybdenum/cobalt catalyst for the removal of elemental sulfur. **Applied Catalysis A: General**, v. 512, p. 15-26, 2016.

[12] BRAHMA, S.; NATH, B.; BASUMATARY, B.; BASUMATARY, S. Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach towards industrial biofuel production. **Chemical Engineering Journal Advances**, p. 100-284, 2022.

[13] BUGROVA, T. A.; DUTOV, V. V.; SVETLICHNYI, V. A.; CORBERÁN, V. C.; MAMONTOV, G. V. Oxidative dehydrogenation of ethane with CO_2 over CrOx catalysts supported on Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2 and $Ce_xZr_{1-x}O_2$. **Catalysis Today**, v. 333, p. 71-80, 2019.

[14] CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo da estabilidade de dispersões de SnO_2 utilizando L-Arginina ou quitosana como dispersantes. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 214-219, 2000.

[15] ČEJKA, J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 254, n. 2, p. 327–338, 2003.

[16] CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 15, p. 4378-4399, 2011.

[17] CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

[18] COSTA, T. K. O.; SANTOS, S. B. F.; SILVA, C. B.; BARROS NETO, E. L.; PEREIRA, C. G.; FREITAS, N. L. Microstructure and morphology of mechanically sulfated acid catalysts of α-Al_2O_3. **Cerâmica**, v. 67, p. 308-315, 2021.

[19] DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. **Escala piloto de produção da Nanoferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$: Avaliação da reprodutibilidade para aplicação como catalisador nanomagnético na obtenção de biodiese**l. In: Andrade, D. E. Petróleo e Outros Combustíveis. 1ª edição, Belo Horizonte - MG: Poisson, cap. 25, p. 156-185, 2019.

[20] DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Magnetic nanocatalysts of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel**, v. 191, p. 463-471, 2017.

[21] DING, H.; RAY, K. G.; OZOLINS, V.; ASTA, M. Structural and vibrational properties of a-MoO_3 from van der Waals corrected density functional theory calculations. **Physical Review B**, v. 85, 2012.

[22] DOUSTDAR, O.; WYSZYNSKI, M. L.; TSOLAKIS, A.; MAHMOUDI, H. Bio-Ketones from lignocellulosic biomass: Experimental investigation on fuel properties, combustion and emission characteristics of cyclopentanone blend with diesel in compression ignition engine. **Combustion Engines**, v. 171, n. 4, p. 81-86, 2017.

[23] ESMAEILI, H. A critical review on the economic aspects and life cycle assessment of biodiesel production using heterogeneous nanocatalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 230, 2022.

[24] EVANGELISTA, J. P. C.; GONDIM, A. D.; SOUZA, L. D.; ARAÚJO, A. S. Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 887-894, 2016.

[25] FREITAS, N. L.; VIEIRA, G. J. L.; DANTAS, J.; BRITO, G. S.; COSTA, T. K. O.; LEAL, E. CAP. 4. **Síntese de Al_2O_3 via reação de combustão para utilização como suporte catalítico do Ni visando a produção de biodiesel**. In: Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão: Síntese e Aplicações Belo Horizonte/ MG, Ed. Poisson, p. 101-120, 2021a.

[26] FREITAS, N. L.; DANTAS, J.; BARBOSA, I. M. B.; COSTA, T. K. O.; LEAL, E. CAP. 5. **Preparação de catalisadores de Co suportados em Al_2O_3 visando destinação na produção de biodiesel**. In: Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão: Síntese e Aplicações Belo Horizonte/ MG, Ed. Poisson, p. 121-143, 2021b.

[27] FREITAS, N. L.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M.; COSTA, T. K. O.; FERREIRA, A. C. F.; MORAIS, J. R. F. CAP. 17 - **Síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina por via úmida**. In: Engenharia no Século XXI, 1ª ed., Belo Horizonte/MG, v. 7, p. 120-128, 2019.

[28] FREITAS, N. L.; FAGURY-NETO, E.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of a-Al_2O_3. **Powders Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 631-636, 2006.

[29] GANESAN, R.; MANIGANDAN, S.; SHANMUGAM, S.; CHANDRAMOHAN, V. P.; SINDHU, R.; KIM, Sang-Hyoun; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. A detailed scrutinize on panorama of catalysts in biodiesel synthesis. **Science of the Total Environment**, v. 777, p. 1-16, 2021.

[30] GHESTI G. F. **Preparação e caracterização de catalisadores para a produção de biocombustíveis**. Tese (Doutorado em química) Universidade de Brasília, 2009.

[31] HELMI, M.; HEMMATI, A.; TAHVILDARI. K. Biodiesel Production from Amygdalus scoparia Using KOH/Al_2O_3 Catalyst: Optimization by Response Surface Methodology. **Iranian (Iranica) Journal of Energy and Environment**, v. 12, n. 01, p. 34 - 44, 2021.

[32] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v.40, p. 71- 79, 1981.

[33] KESSERWANA, F.; AHMADB, M. N.; KHALILC, M.; EL-RASSY, H. Hybrid CaO/Al_2O_3 Aerogel as Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, 2020.

[34] KHALEEL, A.; AL-MANSOURI, S. Meso-macroporous γ-alumina by template-free sol–gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, n. 1-3, p. 272–280, 2010.

[35] KIM, H. N.; LEE, S. K. Effect of particle size on phase transitions in metastable alumina nanoparticles: A view from high-resolution solid-state ^{27}Al NMR study. **American Mineralogist**, v. 98, p. 1198-1210, 2013.

[36] LANI, N. S.; NGADI, N.; INUWA, I. M. New route for the synthesis of silica-supported calcium oxide catalyst in biodiesel production. **Renewable Energy**, v.156, p. 1266-1277, 2020.

[37] LIU, W; LIU, X.; ZHANG, P.; WANG, Z.; LI, X., HU, M. Nano-sized plate-like alumina synthesis via solution combustion. **Ceramics International**, v. 45, n. 8, p. 9919-9925, 2019.

[38] LIU, H.; YIN, C.; LI, H.; LIU, B.; LI, X.; CHAI, Y.; LI, Y.; LIU, C. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel–copper–molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel. **Fuel**, v. 129, p. 138 – 146, 2014.

[39] MANOJKUMAR, N.; MUTHUKUMARAN, C. SHARMILA, G.; AISHWARYA, A. Heterogeneous nanocatalysts for sustainable biodiesel production: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 1-41, 2021.

[40] NAVAJAS, A.; REYERO, I.; JIMÉNEZ-BARRERA, E.; ROMERO-SARRIA, F.; LLORCA, J.; GANDÍA, L. M. Catalytic Performance of Bulk and Al2O3-Supported Molybdenum Oxide for the Production of Biodiesel from Oil with High Free Fatty Acids Content. Catalysts, v. 10, p. 158- , 2020.

[41] OLUTOYE, M. A.; HAMEED, B. H. Synthesis of fatty acid methyl ester from used vegetable cooking oil by solid reusable $Mg_{1-x}Zn1_{+x}O_2$ catalyst. **Bioresource technology**, v. 102, n. 4, p. 3819-3826, 2011.

[42] REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

[43] SALAHUDEEN, N.; AHMED, A. S.; AL-MUHTASEB, A. H.; DAUDA, M; WAZIRI, S. M.; JIBRIL, B. Y. Synthesis of gamma alumina from Kankara kaolin using a novel technique. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 170-177, 2015.

[44] SANKARANARAYANAN, T.M.; PANDURANGAN, A.; BANU, M.; SIVANSANKER, S. Transesterification of sunflower oil over MoO_3 supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**, 409–410, p. 239–247, 2011.

[45] SANTOS, M. F. V. **Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al_2O_3)**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

[46] SHARMA, R.; JHA, R.; SARKAR, A.; SHARMA, A. K.; SHARMA, D.; BHUSHAN, M.; BHARDWAJ, R. Controlled growth of α-MoO_3 nanostructures with enhanced optical and electrochemical properties without capping agents. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 23084-23097, 2020.

[47] SILVA, A. L.; PEREIRA, H. L.; SALES, H. B.; DIONÍZIO, J. K.; ALVES, M. C. F.; GUEDES, D. G.; LUNA, C. B. B.; COSTA, A. C. F. M. Optimization of biodiesel production process using MoO_3 catalysts and residual oil: A comprehensive experimental 2^3 study. **Molecules**, v. 29, p. 1-16, 2024.

[48] SILVA, C. A. A.; SILVA, C. F.; MATOS, J. M. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatálise de efluente têxtil sintético. **Cerâmica**, v. 64, p. 454-465, 2018.

[49] SILVEIRA, O. C; LIRA, H. L; MENEZES, R. R. Matrizes cerâmicas à base de alumina infiltradas com poli (metacrilato de metila) com perspectiva para aplicação em prótese dentária, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 77–83 ISSN 1809-8797, Campina Grande, 2015.

[50] SIMÕES, L. W.; FREITAS, N. L.; DANTAS, J.; LEAL, E.; PONTES, J. R. M.; FERNANDES, P. C. R. Obtenção de biodiesel por meio da transesterificação do óleo de soja utilizando catalisador de KOH/Al_2O_3 em diferentes composições. **Ampliação e Aprofundamento de Conhecimentos nas Áreas das Engenharias**. 1ª ed., Ponta Grossa/PR: Atena Editora, 2020, p. 97-112.

[51] SINGH, T. S, VERMA, T. N. Taguchi design approach for extraction of methyl ester from waste cooking oil using synthesized CaO as heterogeneous catalyst: Response surface methodology optimization. **Energy Convers Manage**, v. 182, p. 383–97, 2019.

[52] ŠUSTEK, M.; HORVÁTH, B.; VÁVRA, I.; GÁL, M.; DOBROČKA, E.; HRONEC, M. Effects of structures of molybdenum catalysts on selectivity in gas-phase propylene oxidation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 11, p. 1900 -1909, 2015.

[53] WANG, W.; QU, Z.; SONG, L.; FU, Q. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/CeO_2 and Cu/ZrO_2 catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction. **Journal of Energy Chemistry**, v. 40, p. 22-30, 2020.

[54] XIAO, M.; LU, Z.; SANG, Y.; GAO, Z. Effects of supports and combined process on hydrogen purification over nickel supported catalysts. **Journal of Rare Earths**, v.38, p. 52-58, 2020.

[55] XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 300, p. 67-74, 2006.

[56] XU, D.; LIU, L.; HE, Z.; YANG, J.; WU, Z.; JING, Z. Hydrothermal upgrading of water-insoluble algal biocrude over γ-Al_2O_3 supported multi-metallic catalysts**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p.188-194, 2019.

[57] YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; KARISHMA, S. Bio-derived catalysts for production of biodiesel: A review on feedstock, oil extraction methodologies, reactors and lifecycle assessment of biodiesel. **Fuel**, v. 316, p. 123379, 2022.

[58] YU, Q.; YU, T.; CHEN, H.; FANG, G.; PAN, X.; BAO, X. The effect of Al^{3+} coordination structure on the propane dehydrogenation activity of $Pt/Ga/Al_2O_3$ catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 41, p. 93-99, 2020.

Capítulo 11

Avaliação de fotocatalisadores heterogêneos na eficiência da degradação do antibiótico comercial ciprofloxacino

Paloma Lima de Oliveira
Líbia de Sousa Conrado Oliveira
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Eliane Bezerra Cavalcanti
Herbet Bezerra Sales
José Mariano da Silva Neto

Resumo: A crescente contaminação ambiental por antibióticos farmacêuticos, como o cloridrato de ciprofloxacino (CIP), tem impulsionado a busca por métodos mais eficazes de degradação desse poluente. Este estudo focou na avaliação da eficiência de diferentes fotocatalisadores heterogênos e de fontes de irradiação na degradação do CIP. Foram sintetizados à base de óxidos como, Ag-TiO_2:$CoFe_2O_4$, TiO_2:$CoFe_2O_4$, Ag-TiO_2 e TiO_2 por meio do método Pechini, com a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) preparada via reação de combustão sol-gel. As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas, incluindo difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de UV-visível. Cataliticamente, todas as amostras foram avaliadas fazendo uso de vários sistemas de luz. Os resultados de DRX confirmaram a presença das fases anatase e rutilo do TiO_2, bem como da fase espinélio inverso da ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). As análises FT-IF evidenciaram os padrões de bandas características das vibrações das ligações do Ti-O, Co-O e Fe-O, confirmando a formação das fases identificadas por DRX. As imagens de MEV revelaram aglomerados de partículas irregulares, enquanto os dados de EDX demonstraram que as composições estequiométricas estavam de acordo com o planejado. Nos testes focatalíticos, os sistemas Ti/Led e Ti/Led Grow se destacaram pela eficiência na degradação do CIP. O fotocatalisador heterogêneo Ag-Ti:CF apresentou vantagens práticas devido suas propriedades magnéticas, permitindo uma fácil separação do meio reacional e posterior reutilização.

Palavras-chave: Ag^+, TiO_2, $CoFe_2O_4$, antibiótico ciprofloxacino, fotocatálise heterogênea, sustentabilidade.

1. INTRODUÇÃO

A produção em larga escala e o uso indiscriminado de antibióticos têm resultado em um aumento significativo de contaminantes farmacêuticos nos ecossistemas de água doce (Stavbar *et al.,* 2017), sendo os antibióticos a segunda categoria mais comum de compostos farmacêuticos encontrados nesses ambientes (Rodriguez *et al.,* 2020). Esses medicamentos chegam aos ecossistemas aquáticos por meio de várias fontes, tanto pontuais quanto difusas, como efluentes de estações de tratamento de águas residuais (ETAR), sistemas sépticos, escoamento de águas pluviais e excreção humana direta (Yang *et al.,* 2017, Nasri *et al.,* 2020).

A presença de antibióticos na água representa uma ameaça potencial à biota aquática (Nasri *et al.,* 2020), causando efeitos biocidas nas populações microbianas naturais, o que pode levar a alterações genéticas em bactérias ambientais e patogênicas. Esses efeitos incluem a modulação da expressão de genes relacionados ao estresse bacteriano e o desenvolvimento de resistência aos medicamentos (Gallagher *et al.,* 2020). Além disso, a bioacumulação desses compostos em organismos vivos pode provocar problemas de saúde devido à ingestão de água e alimentos contaminados (Chávez-Bravo *et al.,* 2020).

Diante desses desafios ambientais, é crucial desenvolver métodos eficazes para a remoção de antibióticos das águas. No entanto, os métodos convencionais de tratamento de águas residuais, que incluem processos físicos, químicos e biológicos, têm se mostrado ineficazes na degradação desses compostos (Stavbar *et al.,* 2017). Portanto, há uma necessidade crescente de tecnologias avançadas de tratamento.

A fotocatálise heterogênea, especialmente utilizando dióxido de titânio (TiO_2) em escala nanométrica, tem demonstrado ser uma abordagem promissora para a eliminação de uma ampla gama de resíduos orgânicos e biológicos da água (Huang *et al.,* 2019, Oliveira *et al.,* 2020). Contudo, o TiO_2 apresenta limitações quando utilizado sozinho, especialmente sob luz visível, devido à sua largura de *band gap* (~3,2eV para fase anatase, e ~3,0eV para fase rutilo) e ao seu tamanho nanométrico, o que dificulta a separação do fotocatalisador do meio reacional (Zangeneh *et al.,* 2018).

Para superar essas limitações, diversas técnicas têm sido desenvolvidas, incluindo dopagem com íons metálicos e não metálicos, acoplamento de semicondutores, deposição de metais nobres e sensibilização com corantes, entre outras (Zangeneh *et al.,* 2018a). Entre essas abordagens, a dopagem com metais associada à funcionalização com ferritas magnéticas mostra grande potencial. Essa combinação confere propriedades ferromagnéticas ao TiO_2, melhora a resposta óptica na região do visível e facilita a separação do fotocatalisador do meio reacional mediante aplicação de um campo magnético externo, além de reduzir a recombinação dos pares elétron-lacuna (e-/h+) (Huang et al., 2019, Oliveira *et al.,* 2020).

A prata (Ag) tem se destacado como um dos metais utilizados na dopagem do TiO_2, pois, além de melhorar o desempenho na fotodegradação, possui propriedades bactericidas que auxiliam na desinfecção dos corpos d'água (Scarisoreanu *et al.,* 2019, Freire *et al.,* 2020). A ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) é amplamente utilizada no desenvolvimento de fotocatalisadores devido à sua excelente magnetização, estabilidade química, baixo custo e bons resultados em processos fotocatalíticos (Huang *et al.,* 2019, Zangeneh *et al.,* 2019).

Nesse sentido, este estudo concentrou-se na síntese e avaliação de fotocatalisadores heterogêneos, incluindo dióxido de titânio (TiO_2), dióxido de titânio dopado com prata (Ag-TiO_2), dióxido de titânio combinado com ferrita de cobalto (TiO_2:$CoFe_2O_4$) e dióxido de titânio dopado com prata e ferrita de cobalto (Ag-TiO_2:$CoFe_2O_4$), para a degradação do antibiótico cloridrato de ciprofloxacino (CIP) por meio da fotocatálise heterogênea. Foram utilizadas diversas fontes de irradiação para avaliar a eficácia desses fotocatalisadores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

Os contaminantes emergentes (CEs), são micropoluentes complexos, resilientes, voláteis e/ou lipofílicos que, em geral, consistem em um vasto e crescente conjunto de compostos orgânicos de origem química e natureza distinta como: pesticidas, surfactantes, plastificantes, aditivos industriais, aditivos para combustíveis, drogas farmacêuticas, produtos de cuidados pessoais, hormônios e esteroides, entre outros, incluindo seus produtos de decomposição (Villabona-Ortíz *et al.,* 2021).

A inserção desses CEs no meio ambiente ocorre principalmente através de efluentes e atividades agrícolas e pecuária, o que torna o ambiente aquático seu principal meio receptor (Cartaxo *et al.,* 2020). A presença desses CEs em diferentes matrizes aquáticas é comumente encontrada em concentrações na ordem de $\mu g/L^{-1}$ e ng/L^{-1} (Bonet et al., 2020).

Vários trabalhos relatam a ocorrência de baixas concentrações (ordem de $\mu g/L^{-1}$ e ng/L^{-1}) de CEs nos corpos d'água, como por exemplo: Li *et al.,* (2023), detectaram a presença de ácido perfluorobutanossulfônico (PFBS) e ácido perfluoropentanoico (PFPeA) em rios naturais, rios artificiais e lagos de paisagem, em Shijiazhuang, China. As concentrações encontradas foram de $14{,}3 ng/L^{-1}$ e $16{,}6 ng/L^{-1}$, para o PFBS e PFPeA, respectivamente, e as fontes potenciais de contaminações foram as estações de tratamento de águas residuais (ETAR) e efluentes e descargas industriais.

Carvalho *et al.,* (2022) reportaram a presença de cafeína, na concentração de 406,2 $mg.L^{-1}$ em amostras de água coletadas Córrego Rico, em Jaboticabal – SP, no período de julho de 2019.

Koerich *et al.,* (2021) identificaram no Rio Lontra, localizado no município de Salto do Lontra-PR, a presença benzofenona, triclosan, mebendazol, cafeína, metilparabeno e o propilparabeno, avobenzona, carbamazepina, triclocarban. O estudo foi realizado em agosto e outubro de 2015, nos pontos a jusante e a montante da estação de tratamento de água (ETA) e na água da torneira. As concentrações encontradas desses compostos variaram de 5,6 a $373{,}34 ng.L^{-1}$.

Cheng *et al.,* (2018) investigaram amostras do rio Yong e encontraram a presença do 4-nonilfenol (4-NP), do 4-*terc*-octilfenol (4-*t*-OP) e do bisfenol A (BPA) com intervalos de concentrações de 140–3948, 6–828 e $15–1415 ng.L^{-1}$, respectivamente.

Essas baixas concentrações juntamente com a grande diversidade desses micropoluentes dificultam os processos de tratamento de água e esgoto (Cartaxo *et al.,* 2020) e os procedimentos de detecção e análise associados (Oliveira *et al.,* 2022), os quais são bastante importantes, segundo Montagner *et al.,* (2017), para um melhor entendimento e modelagem de seu impacto e destino no meio aquático.

Além disso, os CEs podem ser prejudiciais e afetar negativamente os organismos por um período relativamente longo, mesmo em quantidades mínimas (Cai *et al.,* 2021).

Khan *et al.,* (2022), relata que os CEs foram associados a um impacto nocivo à saúde e ao meio ambiente, contudo elucidar e reconhecer os problemas ambientais e de saúde causados por eles é um desafio devido à escassez de dados sobre seus efeitos.

Portanto, devido à falta de dados acerca dos efeitos nocivos de diversos CEs, pesquisas vêm sendo extensivamente realizadas para se ter uma maior compreensão dos problemas causados por esses compostos ao meio ambiente e aos organismos vivos, como pode ser visto abaixo.

Mali *et al.,* (2023) relata que um terço do total de casos de envenenamento, em todo o mundo, ocorre na Índia, devido à poluição do solo e da água (superfície e subterrânea) por pesticidas.

Xie *et al.,* (2023), em sua pesquisa, sobre o efeito dos ésteres de ftalato (EF) e de seus metabólitos (mEF), em 74 golfinhos jubarte, do norte do Mar da China Meridional, durante 2005-2020, observaram efeitos agonísticos nos reguladores mestres da homeostase lipídica de golfinho alfa/gama. Além de acúmulo de 9,6–810,7ng.g^{-1}, em peso úmido, de mEF no fígado dos golfinhos.

Gonçalves *et al.*, (2022), avaliaram os efeitos de 10ng.L^{-1} do medicamento 5-Fluorouracil (5Fu) e de uma mistura de CEs (MIX) (5FU, partículas de prata de 20nm e partículas de poliestireno de 50nm), com concentração de 10ng.L^{-1}, em um *exposição in vivo* (21 dias) do mexilhão *Mytilus galloprovincialis. Os resultados mostraram que tanto o 5Fu como o MIX* causam genotoxicidade na hemolinfa do mexilhão, confirmando o modo de ação do 5FU (MoA) por danos no DNA.

Tapia-Salazar *et al.,* (2022), investigaram os efeitos de benzofenona (BZ), sulfato de 2,5-diaminotolueno (PTD), p-fenilenodiamina (PPD) e tetrabromobisfenol A (TBPA) na artêmia salina. Os resultados revelaram que a exposição e o tempo de exposição a esses compostos afeta drasticamente a sobrevivência e a atividade enzimática envolvida em processos antioxidantes, neurotóxicos e energéticos em artémia.

Hazarika *et al.,* (2021), em sua revisão da literatura sobre os efeitos dos desreguladores de andrógenos, relataram que vários estudos epidemiológicos indicam uma ligação entre a exposição a produtos químicos desreguladores com contagens de espermatozóides reduzidas e aumento da infertilidade, sendo as ações dos andrógenos dentro das células-alvo transduzidas pelos receptores de andrógenos (ARs).

Taiwo, (2019) discutiu em seu trabalho de revisão os efeitos ambientais e de saúde ocasionados por pesticidas organoclorados (POC) em amostras de água, peixes e sedimentos. A avaliação de risco indicou efeitos adversos graves à saúde e os índices de risco de câncer (IRC) sugeriu sério risco para os consumidores de peixes de muitas águas superficiais.

Dos diversos CEs existentes, a subclasse das drogas farmacêuticas, em especial os fármacos antimicrobianos, são um dos principais grupos de ECs que podem causar efeitos hostis em organismos vivos, mesmo em concentrações muito baixas, pois possuem a propriedade de interagir e ser absorvidos pelos organismos vivos, podendo provocar uma resposta biológica em organismos não específicos quando expostos a quantidades ambientais (Samal *et al.,* 2022).

2.2. ANTIBIÓTICOS

Os fármacos antimicrobianos (FA), também conhecidos como antibióticos, são um grupo de substâncias químicas moderadamente solúveis em água, lipofílicas e biologicamente ativas, utilizadas para melhorar a saúde humana, animal e vegetal, bem como para prevenir e tratar infecções, inibindo o crescimento ou causando a morte de bactérias patogênicas presentes no organismo (Machado *et al.,* 2020).

Embora seus efeitos sejam benéficos no controle, tratamento e cura das doenças infecciosas, assim como na redução da mortalidade dos pacientes, o aumento na variedade e disponibilidade desses medicamentos têm gerado um aumento crescente no uso generalizado, desnecessário e excessivo dessas drogas (Báez *et al.,* 2020, Batista *et al.,* 2021).

A Organização Mundial da Saúde em seu relatório sobre o Consumo de Antibióticos (2016-2018), elaborado com dados de 65 países e áreas, mostra as altas taxas de consumo dos FA. A utilização desses compostos, nos países e regiões avaliados, variaram de 4,4 a 64,4 Doses Diárias Definidas (DDD) por 1000 habitantes por dia, o que corresponde a um consumo geral de 1 a 2.225 ton/ano (OMS, 2018).

Trabalhos presentes na literatura também relatam o alto consumo de antibióticos, assim como seu aumento com o passar dos anos (Alagha *et al.,* 2021, Samal *et al.,* 2022).

Essa utilização indiscriminada e inadequada dos antimicrobianos tem provocado a poluição do solo e dos ecossistemas aquáticos, pois após a fabricação, consumo e descarte, eles são eliminados junto com seus metabolitos no meio ambiente, em especial na biota aquática (Zhao *et al.,* 2021).

Zhang *et al.,* (2023), investigaram a ocorrência de antibióticos em diferentes estágios de aquicultura, em duas áreas típicas de aqüicultura marinha (Rio Mahegang e Dingzi) em torno do Mar Amarelo. Eles detectaram com alta frequência (17% a 83%) antibióticos fluoroquinolonas e tetraciclinas, que são comumente usados nessas áreas. A maior concentração de antibióticos foi 9032,08ng.L^{-1}, detectada no estágio tardio da aquicultura.

Fu *et al.,* (2022), investigaram a contaminação de 39 antibióticos em Xiong'an New Area (XANA), China. A soma das concentrações de antibióticos encontradas em circulação do sistema de água, incluindo águas superficiais, águas subterrâneas e sedimentos foi de 12,71–260,56ng.L^{-1}, ND–196,12ng.L^{-1} e 38,03–406,31ng.g^{-1}, respectivamente. Dos antibióticos investigados as cefalosporinas e quinolonas cefalosporinas e quinolonas, responderam por 45% e 16% das concentrações totais de antibióticos em águas superficiais e por 62% e 32% das concentrações totais de antibióticos em sedimentos.

Zuo *et al.,* (2021), estudaram, a contaminação das águas subterrâneas do recurso de água potável Limin, no nordeste da China, pelos antibióticos sulfonamidas (sulfametoxazol, sulfametazina e sulfametoxipiridazina). Seus resultados mostraram que a maior contaminação ocorre pela sulfametoxipiridazina nas águas subterrâneas (7 e 30ng.L^{-1}). As concentrações de sulfametoxazole e sulfametazina encontradas foram relativamente menores (< 1ng.L^{-1}). Além disso, os experimento também indicaram que as três sulfonamidas têm fortes habilidades de migração e representam um risco considerável para as águas subterrâneas.

Lu *et al.,* (2020), verificaram a ocorrência de 15 antibióticos alvo dentro das cinco classes de β-lactâmicos, anfenicols, macrolídeos, fluoroquinolonas e sulfonamidas, na

água da Baía de Jiaozhou, na China. De todos os antibióticos, 14 foram detectados com concentração total variando de 71,8ng.L^{-1} a 840ng.L^{-1}, para a água do estuário, e de 38,7ng.L^{-1} a 181ng.L^{-1} para a água da baía. Na água da baía as classes de antibióticos, fluoroquinolonas e β-lactâmicos, representaram quase 90% da concentração total.

Du *et al.,* (2019), investigaram a presença de 25 antibióticos em águas costeiras de Dalian, do Mar de Bohai. Eles detectaram antibióticos com concentrações total variando de 22,6 a 2402,4 ng/L. Dos antibióticos análisados, os enrofloxacina e trimetoprima foram detectados em 100% das amostra, e o sulfametoxazol em 90,9%.

Le *et al.,* (2018) apresentaram dados da ocorrência de 17 antibióticos em afluente bruto e efluente secundário, com concentrações de até 10μg.L^{-1} e de até 5μg.L^{-1}, respectivamente. Dos antibióticos encontrados destacam-se a amoxicilina, azitromicina, ciprofloxacina, cloranfenicol, meropenem, minociclina, oxitetraciclina , sulfametazina e vancomicina, trimetoprima e lincomicina.

Szekeres et al., (2017) encontraram concentrações na faixa de 3,67 a 53,05μg.L^{-1} de β-lactâmicos, glicopeptídeos e trimetoprima, quando investigaram a presença de antibióticos em efluentes de águas residuais de diferentes hospitais localizados no condado de Cluj, Romênia.

Dodgen *et al*., (2017) detectaram a presença de produtos farmacêuticos em 89% das amostras de água subterrânea dos aquíferos de 13 locais, no planalto de Salem, sudoeste de Illinois – EUA. Dos fármacos encontrados, o antimicrobiano triclocarban apresentou destaque, devido sua ocorrência em 81% das amostras, com concentração de até 3,70ng L^{-1}.

A presença dessas substâncias no meio ambiente, principalmente nos corpos d'agua afetam a biodiversidade e equilíbrio dos ecossistemas, causam problemas de saúde e promovem bioacumulação ao longo do tempo, nos organismos de humanos e animais, devido a sua ingestão por meio da biota aquática e água potável (Lourido *et al.,* 2022, Gamon *et al.,* 2023).

Além disso, a contaminação das águas por antibióticos contribui com à aceleração do processo de resistências á antimicrobianos, que é considerada uma das ameaças mais sérias à saúde e ao bem-estar de humanos e animais no Século 21, com implicações globais (Samal *et al.,* 2022).

Liu *et al.,* (2023), analisaram um conjunto de dados, em larga escala, de metagenomas de sedimentos, coletados de lagos, distribuídos globalmente. Suas análises mostraram marcadores de resistência a antimicrobianos (*ARGs*) abundantes e diversos, incluindo um conjunto de 326 *ARGs* emergentes associados aos antibióticos comumente usados (sulfonamidas, tetraciclinas e quinolonas).

Moretto *et al.,* (2022) avaliaram a presença de bactérias Gram-negativas resistentes à ciprofloxacina, cefotaxima e meropenem nos rios Jiquiriçá e Brejões da Bahia, Brasil, no abastecimento de água encanada e em amostras randomizadas de fezes de moradores, vacas, porcos e cavalos que vivem próximos aos rios. Todas as amostras apresentaram bactérias resistentes a ciprofloxacino e/ou cefotaxima, sendo que, nessa região, o ciprofloxacino não é comumente usada na medicina veterinária dos animais.

González *et al.,* (2021) analisaram 16 amostras de água mineral-medicinal de um spa da província de Pichincha do Equador e 32 amostras de água mineral-medicinal do lago Quilotoa da cratera vulcânica no Equador. Os resultados obtidos indicaram a

presença de 16 cepas de Bacillus no spa e 3 cepas no lago da cratera Quilotoa, com características resistente e multirresistente a uma variedade de antibióticos, como ampicilina, clindamicina e gentamicina.

Chavez-Bravo *et al.,* (2020) identificaram a presença de E. coli enteropatogênica (ECEP) no efluente do rio Atoyac e determinaram sua resistência a antibióticos. Cento e treze cepas de E. coli foram isoladas. Todas as cepas apresentaram resistência a pelo menos 1 tipo de antibiótico e cerca de 24% apresentaram multirresistência. Os antibióticos testados foram: Ampicilina (AM), Carbenicilina (CB), Cefalotina (CEF), Cefotaxima (CFX), Ciprofloxacina (CIP), Cloranfenicol (CL), Nitrofurantoína (NF), Amicacina (AK), Gentamicina (GE), Norfloxacina (NOF), Sulfametoxazol Trimetoprima (SXT).

Apesar desses efeitos nocivos já identificados, é importante ter ciência que as consequências associadas a esses contaminantes ao longo do tempo ainda não são bem conhecidas, principalmente por que o efeito específico e o modo de atuação dos antibióticos nos organismos vivos são bem diversificados e, muitas vezes, ocorrem não só um, mas muitos modos diferentes de ações, como é o caso do antibiótico de amplo espectro, ciprofloxacino (CIP) (Gallego-Rios *et al.,* 2021).

2.3. CLORIDRATO DE CIPROFLOXACINO

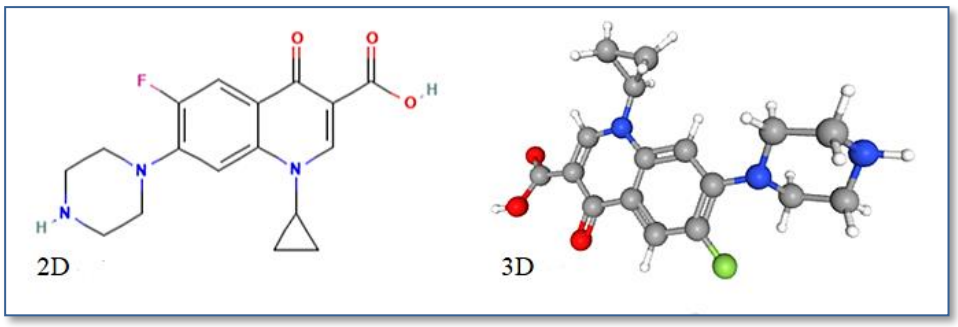
O cloridrato de ciprofloxacino (CIP - $C_{17}H_{18}FN_3O_3$.HCl) é um antimicrobiano sintético da classe dos quinolonas de segunda geração, também denominado de fluoroquinolona, devido a sua ligação característica com o flúor, que o torna cerca de 100 vezes mais potente do que o ácido nalidíxico (quinolona de primeira geração) (Demeiry *et al.,* 2020).

Sua estrutura química (Figura 1) é composta por ácido 1-ciclopropil-6-fluor-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperazinil) 3-quinolinacarboxílico, e foi desenvolvida em 1980, ela exibe alta potência, boa penetração no tecido, biodisponibilidade, meia-vida plasmática longa e amplo espectro, com atuação contra bactérias gram-negativas, gram-positivas e alguns patógenos atípicos, além de inocuidade em humanos (Rigoberto *et al.,* 2020).

Em virtude de suas excelentes propriedades antibacterianas e farmacocinéticas, o CIP passou a ser amplamente utilizado tanto na medicina humana e veterinária, como na agricultura e aquicultura, para inúmeros tratamentos profiláticos e infecciosos (Demeiry *et al.,* 2020, Yan *et al.,* 2020).

Essa possibilidade de ampla utilização gerou um aumentou exponencial no seu consumo ao longo dos anos, tornando-o um dos medicamentos mais prescritos atualmente, com ampla disponibilidade no mercado mundial e centenas de formulações genéricas (Gallagher *et al.,* 2020), o que consequentemente vêm provocando uma grave poluição ao meio ambiente, pois após sua produção ou consumo, concentrações residuais são distribuídas nas matrizes ambientais (solo e água), por meio de efluentes e excreções humanas e animais (Yan *et al.,* 2020).

Figura 5. Ilustração da estrutura química do CIP em 2D e 3D.



Fonte: (Rigoberto *et al.,* 2020).

Nos recursos hídricos as descargas de CIP ocorrem principalmente por meio de águas residuais municipais, indústrias farmacêuticas e hospitais, sendo estas últimas as fontes que carream as maiores concentrações desse fármaco (Gallagher *et al.,* 2020, Nawaz *et al.,* 2020).

Shi *et al.,* (2022), avaliaram amostras de água da área de conservação de água (principal fonte de abastecimento), na parte norte da Planície Norte da China, coletadas em setembro de 2020. Os resultados mostram a presença de 8 antibióticos, incluindo o CIP com concentração de 10,71ng.L^{-1}. Além disso, revelaram que os locais onde foram encontradas maiores concentrações dos antibióticos, estavam próximos ao tratamento de esgoto de fábricas, hospitais e fazendas.

Batista *et al.,* (2021) analisaram amostras de esgotos coletados na cidade de foz do Iguaçu, e Matelândia, PR para alertar sobre o uso descontrolado e o descarte incorreto de medicamentos em redes de esgotos domésticos. Os resultados mostraram a presença de CIP em todas as amostras coletadas, com maior concentração na amostra do esgoto na Avenida Javier Koelbl.

Arsand *et al.,* (2020), validaram uma metodologia para quantificação de 40 antibióticos, na água do rio Dilúvio, na cidade de Porto Alegre (RS – Brasil). Esse rio recebe efluentes domésticos brutos e efluentes de oito hospitais. As aamostras foram coletas durante dois anos (2016-2018). Os testes, revelaram a precença de 8 antibióticos, em todos os pontos amostrais. O CIP foi um dos quinolonas detectados com maior concentração (bLQ a 329ng.L^{-1}).

Wang *et al.,* (2019), estudaram a ocorrência de quinze antibióticos, em águas superficiais do rio Xi'na, na estação seca, em maio de 2016. Eles detectaram a presença de 15 antibioticos, entre eles o CIP, com concentração máxima de 7,2ng.L^{-1} e alto nível de detecção no ponto amostral próximo à estação de tratamento de esgoto doméstico de Xi'na.

Mirzaei *et al.,* (2018) estudaram a presença de antibióticos em duas ETAR de Teerã. Eles observaram que sete em cada nove antibióticos alvo, estavam presentes nas amostras analisadas, sendo o CIP predominante nas amostras da ETAR A (127–796,2ng.L^{-1}) e as cefalosporinas na ETAR B (278,65 - 977,7ng.L^{-1}).

Dinh *et al.,* 2017 investigaram a transferência de antibióticos, de origem doméstica e hospitalar, para bacias fluviais que recebem descargas de ETARs. Eles identificaram que as concentrações na ETAR de tratamento de águas residuais hospitalares e domésticas

(18 – 12850ng.L^{-1}) foram muito maiores do que as de fontes exclusivamente domésticas (3 – 550ng.L^{-1}). Além disso as concentrações nos rios, a jusante da descarga da ETAR, aumentou fortemente e cinco antibióticos (vancomicina, ciprofloxacina, norfloxacina, ofloxacina e enoxacina) foram parcialmente distribuídos (11% e 36%) na fase particulada.

A presença do CIP nas águas é preocupante, pois de acordo com a OMS, ele é um medicamento de importância crítica para a medicina humana e apresentam risco relativamente alto de seleção de resistência bacteriana, podendo provocar o surgimento de superbactérias (Nawaz *et al.,* 2020; OMS, 2018). Além disso provoca alteração da estrutura e função de biofilmes aquáticos naturais e bioacumulação através da cadeia alimentar (Gallagher *et al.,* 2020).

Hou *et al.,* (2022), investigaram a toxicidade das concentrações de CIP, entre 1,95 a 31,2µg.mL^{-1}, em peixes-zebra machos. Os ensaios revelaram que em concentrações acima de 15,6µg.mL^{-1} afeta o crescimento e desenvolvimento das espermatogônias, e promove alterações genéticas que afetam um variedade de vias metabólicas envolvendo a comunidade celular-eucariotos, transdução de sinal, transporte de membrana, doenças bacterianas infecciosas, o sistema digestivo e o sistema endócrino.

Nadella *et al.,* 2021 encontraram em isolados bacterianos de 192 amostras compostas por sedimento, água, camarão e fonte de água de tanques de aquicultura de camarão, de Andhra Pradesh, na Índia, resistência aos antibióticos oxitetraciclina, reritromicina, cotrimoxazol, ciprofloxacina e cloranfenicol, sendo 11,9% dos isolados multirresistentes.

Sib *et al.,* (2020) determinaram perfis de resistência contra antibióticos clinicamente relevantes em bactérias presentes nas águas residuais de um hospital de tratamento máximo, de municípios, de pequenas vilas rurais e de matadouros de suínos e de aves. As bactérias resistentes a todos os β-lactâmicos, incluindo carbapenêmicos e ciprofloxacina, foram disseminadas principalmente por hospitais, sendo ainda visível os perfis de resistência dessas bactérias na entrada da ETAR.

Azevedo *et al.,* (2019), avaliaram os efeitos do CIP ciprofloxacina no crescimento e produção de clorofila de duas linhagens de cianobactérias, *Microcystis aeruginosa* e *Microcystis panniformis*, isoladas de um lago localizado no Parque Estadual do Rio Doce, Minas Gerais, Brasil. Os resultados sugeriram que as cepas de M. aeruginosa e M. panniformis podem ser afetadas pela exposição a resíduos de CIP (>1,5µg/L), podendo assim, representar um risco para a sobrevivência de espécies aquáticas.

Kraupner *et al.,* (2018) verificaram os perfis fenotípico e genotípico das comunidades aquáticas expostas à ciprofloxacina. Eles observaram uma significativa alteração na composição taxonômica, para exposição ao CIP em concentrações abaixo de 1µg.L^{-1}, aumento na resistência de isolados da *Escherichia coli,* como consequência direta da exposição ao CIP, em concentração igual ou superior a 1µg.L^{-1} e mutações cromossômicas triplas não transferíveis (*gyrA* S83 L, D87N e *par C*S80I), que conferem resistência de alto nível, na faixa entre 5-10µg.L^{-1}.

Portanto, para conter os efeitos nocivos causados pela sua emissão no meio ambiente é importante a implementação de técnicas capazes de eliminá-lo das matrizes ambientais, o que é um grande desafio para a tecnologia de plantas de ETAR, uma vez que suas propriedades físico-químicas o tornam bastante resilientes (Argota-Perez *et al.,* 2020).

A fotocatálise heterogênea (FH) é uma técnica com alto potencial para remediação de água e efluentes contendo CIP, uma vez que possui ampla aplicabilidade, alta eficiência de degradação no ar, solo e água e baixa formação de poluentes secundários (Bahramian *et al.,* 2020, Costa *et al.,* 2021).

2.4. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatálise heterogênea (FH) é um processo de oxidação avançado, de natureza multidisciplinar, que tem se expandido rapidamente nos últimos anos, por ser uma tecnologia ecologicamente correta, sustentável, barata e potencialmente "autônoma", que pode facilmente ser implantada em qualquer lugar do mundo (Bae *et al.,* 2021, Wang *et al.,* 2022).

Desde os primeiros relatos deste processo entre as décadas de 60 e 70, extensas pesquisas foram desenvolvidas (Fujishima e Honda, 1972, Wolkenstein, 1973, Yoneyama *et al.,* 1972), proporcionando avanços significativos e inúmeras aplicações práticas em diversas áreas (Silva *et al.,* 2021, Guo *et al.,* 2023).

Algumas dessas aplicações incluem: divisão fotocatalítica da água (Hao *et al.,* 2022), remediação ambiental (Molinari *et al.,* 2023), sistemas de purificação de ar e água (Zadi et al., 2020), inativação de microrganismos patogênicos (Yang *et al.*, 2023), superfícies autoesterilizantes (Komaraiah *et al.,* 2020); redução fotocatalítica de CO_2 (Kumar *et al.,* 2019), síntese de compostos orgânicos (Parrino *et al.,* 2018), e quebra da lignina (Chu *et al.,* 2021).

De todas essas aplicações, a fotocatálise aplicada na remediação de águas residuais tem exibido bom desempenho, especialmente na degradação de antibióticos e seus metabólitos, como pode ser observado nos trabalhos citados abaixo.

Wang *et al.,* (2023), degradaram quase 100% da solução do antibiótico sulfadiazina (0,5mg.L^{-1}), em 90min, com a utilização de luz visível e de 0,5g.L^{-1} da heteroestrutura pn BiU-9.

Roy *et al.,* (2022) alcançaram uma degradação de 94,77% e 93,31% dos antibióticos CIP (10mg.L^{-1}) e sulfametoxazol (10mg.L^{-1}), respectivamente, em 180min. A reação ocorreu sob irradiação UV-C, em pH 4, e com 10g e 15g do fotocatalisador Fe_3O_4-ZnO-quitosana/alginato, para CIP e SMX, respectivamente.

Guo *et al.,* (2021) removeram por fotodegradação 98,45% de tetraciclina, 54,71% oxitetraciclina, 63,52% clortetraciclina e 87,57% CIP, utilizando o fotocatalisador de heterojunção Cu $_3$P-ZSO-CNr, sob luz visível.

Shi *et al.,* (2020) atingiram taxas de degradação de 72,8%, 74,0%, 74,4% e 36,7% para os antibióticos tetraciclina, oxitetraciclina, clortetraciclina e CIP, respectivamente. O sistema utilizado continha 10% em peso do fotocatalisador $CuBi_2O_4/Bi_2MoO_6$, volume de 100mL, concentração de contaminantes de 20mg e fonte de irradiação visível com $\lambda >$ 420nm.

Liu *et al.,* (2019) alcançaram respectivamente, 84%, 79% e 78% de degradação do CIP (10mg/L), tetraciclina (20mg/L) e cloridrato de oxitetracilina (20mg/L), em um sistema aquoso de 50mL, equipado com irradiação visível e 30mg do fotocatalisador TiO_2/Bi_2MoO_6.

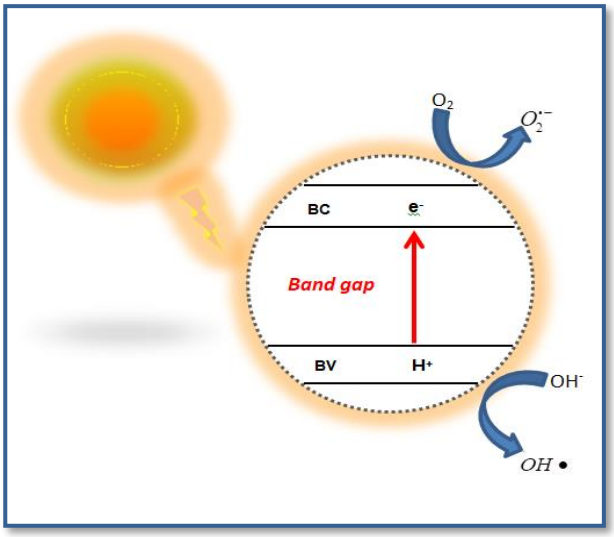
O sucesso do processo de FH depende, principalmente, do fotocatalisador e sua interação com o sistema. Portanto, é importante conhecer os mecanismos reacionais, as propriedades do fotocatalisador e os melhores parâmetros operacionais, para poder desenvolver um sistema eficiente e econômico (Varghese, 2020; Noel e Zysman-Colman *et al.,* 2022; Asif *et al.,* 2023).

2.5. PRINCÍPIO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O princípio da fotocatálise heterogênea (FH) tem como base a combinação das técnicas de fotoquímica e catálise por meio do emprego de um ativador de luz ('foto') e um fotocatalisador para intensificar reações de oxi-redução em soluções (Ng, 2021).

O processo fotocatalítico é iniciado com a incidência de radiação no fotocatalisador (Figura 2), que por sua vez absorve a energia *(hv)* dos fótons incidentes, promovendo uma transição eletrônica da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), quando a energia (*hv)* absorvida pelo fotocatalisador é maior ou igual a energia do seu *bad gap* (Ev) (Fujishima e Honda, 1972, Ramesh *et al.,* 2023).

Figura 6. Ilustração do processo de ativação de um fotocatalisador.



Fonte: (Fujishima e Honda, 1972, Ramesh *et al.,* 2023).

A transição eletrônica da BV para a BC resulta na formação de um par de éxcitons (elétron/buraco), que migram para a superfície do fotocatalisador para atuar como sítios ativos em reações de oxi-redução, representada pela Equação (1) (Fujishima e Honda, 1972).

Durante a etapa de migração dos pares de éxcitons fotogerados para a superfície do fotocatalisador, os elétrons (e^-) e buracos (h^+) podem se encontrar promovendo a recombinação de cargas e a desativação por meio da liberação da energia absorvida na forma de energia térmica ou luminosa, Equação (2), reduzindo, portanto, a eficiência do processo fotocatalítico (Lian *et al.,* 2021, Li *et al.,* 2022).

$$fotocatalisador \xrightarrow{hv} BV^{h+} + BC^{e-} \rightarrow fotocatalisador_{superfície}\left(h^{+} + e^{-}\right) \quad \textbf{(Eq. 1)}$$

$$h^{+} + e^{-} \rightarrow BV + BC + hv \quad \textbf{(Eq. 2)}$$

2.6. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TIO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido de metal semicondutor (tipo n) versátil, empregado em inúmeros processos industriais relevantes (Welter *et al.,* 2022, Tuncer *et al.,* 2023).

Nos processos catalíticos, por exemplo, o TiO_2 é bastante utilizado para remediação ambiental, por ser um catalisador verde com bom custo-benefício, estruturas programáveis e alta atividade para um amplo espectro de compostos orgânicos (Lal *et al.,* 2022, Zouzelka *et al.,* 2023).

Sua eficiência no tratamento ambiental depende principalmente da forma polimórfica, assim como de seu tamanho, área de superfície específica e energia de superfície (Du *et al.,* 2020, Salazar-Villanueva *et al.,* 2023).

Em relação à forma polimórfica, a anatase é a mais fotocataliticamente ativa quando comparada as formas rutilo e brookita, por possuir mobilidade melhorada do portador de carga e locais de hidroxila de superfície aprimorados (Hou *et al.,* 2023). Deste modo, em aplicações de remediação ambiental por via fotocatalítica, o TiO_2 anatase é a forma polimórfica mais amplamente estudada (Salazar-Villanueva *et al.,* 2023, Jang *et al.,* 2022).

Contudo, trabalhos da literatura relatam que a combinação das fases rutilo/anatase, como uma homojunção, apresenta melhor desempenho fotocatalítico, frente ao anatase puro, devido ao melhor aprisionamento de elétrons e/ou lacunas por uma das fases, reduzindo a taxa de recombinação dos portadores de carga na outra fase (Zhou *et al.,* 2021, Kim *et al.,* 2022, Zhang *et al.,* 2022).

Em relação ao tamanho, área de superfície específica e energia de superfície, o ideal é que o TiO_2 possua partículas de pequeno tamanho, com estrutura cristalina e alta área superficial, além de energia de superfície capaz de proporcionar elevada troca iônica e rápida transferência eletrônica (Kalita *et al.,* 2023, Melo *et al.,* 2022).

Um exemplar desse tipo de estrutura é o Evonik TiO_2-P25, que constitui um material de referência para estudos fotocatalíticos, sendo a forma mais fotoativa comercialmente disponível de TiO_2, o que é atribuído a mistura das fases anatase/rutilo, assim como da sua alta área superficial ($50 m^2.g^{-1}$) e microestrutura cristalina complexa, que promove melhor separação de cargas inibindo sua recombinação (Melo *et al.,* 2022).

Embora o TiO_2 anatase ou anatase/rutilo, possua propriedades multifuncionais, áreas superficiais ativas e alta atividade para um amplo espectro de compostos orgânicos, sua aplicação prátrica no tratamento fotocatalítico de efluentes, em grande escala, ainda é limitada, devido ao seu largo intervalo de banda *gap* (3,0–3,2eV) e ao seu pequeno tamanho de partícula (escala nanométrica), necessário para obter uma alta área superficial e alta absorção de fótons (Ningsih *et al.,* 2022).

A elavada energia de banda do TiO_2, leva a uma alta taxa de recombinação de elétron-lacunas e impossibilita o uso de fontes de luz visível e solar, gerando

consequentemente, redução da atividade fotocatalítica e alto consumo energético (Phromma *et al.,* 2022).

O seu pequeno tamanho de partícula torna a recuperação do TiO_2 difícil e onerosa e produz poluição secundária, devido a permanência de pequenas partículas no efluente (Mmelesi *et al.,* 2021, Valadez-Renteria *et al.,* 2023).

Portanto, devido a essas limitações nas aplicações práticas em larga escala, inovações na estratégia sintética e no projeto estrutural do TiO_2, vêm sendo estudadas nos últimos anos, a fim de aprimorar as suas propriedades fotocatalíticas, bem como ampliar seu espectro óptico para região do visível e melhorar sua separação do meio reacional (Zhang *et al.,* 2022, Lin *et al.,* 2022, Peñas-Garzón *et al.,* 2023).

Das diversas estratégia desenvolvidas para contornar as limitações inatas do TiO_2, a dopagem com com metais e a formação de heteroestruturas magnéticas, demostraram ser bastante eficientes e viáveis economicamente (Nasiri *et al.,* 2022, Yerli-Soylu *et al.,* 2022).

2.7. DOPAGEM COM METAIS

O processo de dopagem com metais, cria estados defeituosos em várias posições na estrutura de bandas do TiO_2 (vacâncias de oxigênio). Esses defeitos, podem formar níveis de energia de defeito, dentro do banda *gap*, que permite projetar ou ajustar a estrutura da banda para absorver luz na região do visível (Kalita *et al.,* 2023).

Além disso, esses defeitos criados na estrutura cristalina do TiO_2, podem atrair os elétrons da banda de condução, retardando a recombinação dos pares elétrons/lacunas e, consequentemente, aumentando sua eficiência do processo de degradação fotocatalítica (Ibrahim *et al.,* 2022, Cai *et al.,* 2023).

Dentre os metais utilizados para dopagem, a prata (Ag), é uma boa estratégia para melhorar a estrutura e atividade fotocatálitica do TiO_2, pois além de ter notável potencial catalítico, não toxicidade, biocompatibilidade e bom custo-benefício em relação a outros metais nobres, ela possui propriedade de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL) e pode formar uma barreira Schottky (Perumal *et al.,* 2023).

A RPSL pode gerar intensos campos elétricos locais próximos a superfície do TiO_2. Esses campos elétricos promovem a criação de pares elétron/lacuna (e/h+) próximos a superfície do TiO_2, aumento na quantidade de cargas fotogeradas localmente e estreitamento do banda *gap*, o que consequentemente, facilita as transformações fotocatalíticas e possibilita a ativação fotocatalítica sob luz visível (Ibrahim *et al.,* 2022, Phromma *et al.,* 2022).

A barreira Schottky, facilita a transferência de portadores de carga e suprime a recombinação dos pares elétron/lacuna gerados, resultando na redução das taxas de recombinação e em uma alta eficiência fotocatalítica (Tamilselvan *et al.,* 2022).

Os trabalhos da literatura, citados abaixo, reportam as melhoras obtidas pelo dopagem do TiO_2 com Ag.

Freire *et al.,* (2020) e Scarisoreanu *et al.,* (2019), relataram que a dopagem do TiO_2 com Ag possui melhor desempenho de fotodegradação, em relação ao TiO_2 puro ou dopado com os metais Au, Pt, Pd, Cu, Ni e Fe, e geram fotocatalisadores altamente ativos no espectro UV-Vis, com propriedades fotoativas aprimoradas e banda de gap reduzida.

Cruz *et al.,* (2022) e Behera *et al.,* (2022), mostraram que o Ag-TiO_2, o Ag-TiO_2 sensibilizado com corante, respectivamente, exibem alta atividade fotocatalítica. O Ag-TiO_2 degradou 98,9% de azul de metileno (<15mg.L^{-1}) e o Ag-TiO_2/(corante) degradou 98% de fenol (20mg.L^{-1}).

Ren *et al.,* (2022), revelaram que a dopagem do TiO_2 com Ag inibiu a transformação da anatase para rutilo, aumentou a quantidade de oxigênio hidroxila adsorvido quimicamente, bem como as vacâncias de oxigênio. Além disso, exibiu e alta atividade fotocatalítica e bactericida, sob irradiação UV fraco e luz visível.

Zhu *et al.,* (2022) mostraram que a dopagem do núcleo-casca enrugado TiO_2-SiO_2 com Ag, ampliou o espectro óptico para faixa visível, melhorou a adsorção de fótons de luz e diminuiu a banda de energia.

Khan *et al.,* (2022a) relataram que o TiO_2 anatase, dopado com Ag, gerou uma estrutura com pequeno tamanho de cristalito (10,5–19,2nm), *band gap* reduzida (2,56–2,60eV), área de superfície elevada (0,802–1,470×10$cm^2.g^{-1}$), absorção de luz ampliada e desempenho de desinfecção fotocatalítica elevado em comparação com o TiO_2 anatase puro.

2.8. HETEROESTRUTURAS MAGNÉTICAS

A formação de heteroestruturas magnéticas proporciona uma separação eficiente utilizando um campo magnético externo, o que é vantajoso em comparação com os métodos de separação convencionais, como centrifugação, filtração ou sedimentação. Essas vantagens incluem maior eficiência energética, maior seletividade e facilidade de operação (Oliveira *et al.,* 2021, Coromelci *et al.,* 2022).

O uso de nanoferritas na formação de heteroestruturas magnéticas oferece diversos benefícios. Além da facilidade de separação por meio de um campo magnético externo, elas apresentam baixo custo de fabricação, estratégias de síntese simples, capacidade de regeneração e superior estabilidade redox (Nasiri *et al.,* 2022, Nadeem *et al.,* 2022). Entre as várias nanoferritas, a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) destaca-se devido à fácil disponibilidade dos elementos constituintes, estabilidade química, resistência a envenenamento, não toxicidade, propriedades ferromagnéticas, boa absorção de luz visível e biocompatibilidade (Mmelesi *et al.,* 2021, Aspe *et al.,* 2022, Nguyen *et al.,* 2022).

A integração de $CoFe_2O_4$ (tipo p) com TiO_2 (tipo n) resulta na formação de uma heteroestrutura magnética do tipo p-n. Essa configuração permite a fácil separação do sistema fotocatalítico mediante a aplicação de um campo magnético externo, como um ímã (Dursun *et al.,* 2023, Hameed *et al.,* 2022).

Essas técnicas de dopagem e a formação de heteroestruturas magnéticas são estratégias práticas que superam as limitações inatas do TiO_2. A combinação dessas técnicas é uma abordagem eficaz e apropriada para a obtenção de um fotocatalisador ternário magnético Ag-TiO_2, que é ecologicamente correto e econômico. Esse fotocatalisador possui propriedades fotocatalíticas, magnéticas e ópticas aprimoradas, tornando-o adequado para o tratamento em larga escala de efluentes contaminados por antibióticos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Para a síntese dos fotocatalisadores heterogêneos por meio do método Pechini e por meio do método de reação de combustão foram utilizados os seguintes reagentes: isopropóxido de titânio IV [$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 97,0% da Sigma-Aldrich, ácido cítrico monohidratado [$C_6H_8O_7.H_2O$] 99,0% da Neon, etileno glicol [$C_2H_6O_2$] 99,8% da Synth, nitrato de prata [$AgNO_3$] 99,8% da Neon, nitrato de ferro nonohidratado [$Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$] PA-ACS da Synth, nitrato de cobalto II hexahidratado [$Co(NO_3)_2.3H_2O$] PA-ACS da Synth, ureia [$CO(NH_2)_2$] 99,0% da Synth, acetato de sódio [CH_3COONa] 99,0% da Synth, ácido acético [$(CH_3CO)_2O$] 97,0% da Cinética, tris [$C_4H_{11}NO_3$] 99,8%, ácido clorídrico [HCl] 1N. E o antibiótico cloridrato de ciprofloxacino ($C_{17}H_{18}FN_3O_3.HCl$) como contaminante farmacêutico emergente adquirido em comércio local.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO ($CoFe_2O_4$) PELO MÉTODO DE REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Para a síntese da ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), utilizou-se nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$) como reagente oxidante e uréia ($CO(NH_2)_2$) como combustível e agente redutor. A composição inicial da solução foi determinada com base na valência total dos agentes oxidantes e redutores, utilizando os princípios da química dos propelentes e explosivos. Isso foi feito para favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível, Φe = 1 (Jain *et al.,* 1981), estabelecendo a estequiometria adequada para a formação da fase desejada.

A mistura redox de nitrato de cobalto e ureia foi submetida a aquecimento direto em um recipiente de aço inoxidável, acoplado a um reator cônico projetado para síntese por combustão em escala piloto (Figura 3) (Costa e Kiminami, 2012, Dantas *et al.,* 2012). O material resultante da reação foi obtido na forma de flocos porosos, que foram desaglomerados por moagem em almofariz de ágata e peneirados em malha ABNT/ASTM 325 (abertura de 45µm). Após a moagem, a $CoFe_2O_4$ foi calcinada a 1000°C, e o material pós-calcinação foi então caracterizado.

A utilização de uma relação estequiométrica precisa e a técnica de síntese por combustão permitiram a obtenção de uma ferrita de cobalto com propriedades desejáveis para aplicações em fotocatálise heterogênea, devido à sua estabilidade química, propriedades magnéticas e capacidade de absorção de luz visível.

Figura 3. Reator utilizado para síntese da ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$).

Fonte: (Autores).

3.2.2. SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS TIO_2, AG-TIO_2, TiO_2:$CoFe_2O_4$ E AG-TiO_2:$CoFe_2O_4$ PELO MÉTODO PECHINI

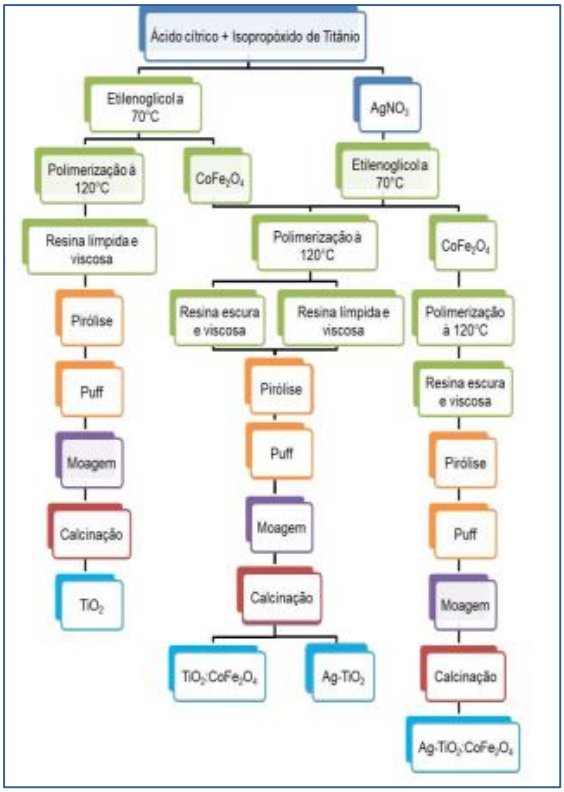
A síntese do TiO_2 pelo método Pechini foi realizada conforme descrito por Costa *et al.,* (2006). Inicialmente, ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e isopropóxido de titânio ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) foram adicionados ao sistema na proporção molar de 3:1, formando citrato de titânio ($Ti_3(C_6H_5O_7)$). Em seguida, o sistema foi aquecido a 70°C, e adicionou-se etileno glicol na proporção mássica de 60:40%, promovendo a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etileno glicol.

Após a polimerização, conduzida a 120°C, obteve-se uma resina límpida e viscosa, que foi pirolisada em forno mufla FDG 3P-S a 400°C por 1h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Esse processo resultou na formação de um pó escuro denominado de "puff" (polímero pirolisado) e na liberação de parte da matéria orgânica.

O "puff" foi desaglomerado por moagem em almofariz de ágata, peneirado em malha ABNT/ASTM 325 (abertura de 45µm) e calcinado em forno mufla FDG 3P-S a 500°C por 1h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, para completa eliminação da matéria orgânica e oxidação dos cátions metálicos.

Para a obtenção dos fotocatalisadores heterogêneos Ag-TiO_2, TiO_2:$CoFe_2O_4$ e Ag-TiO_2:$CoFe_2O_4$, foram seguidas as mesmas etapas descritas para síntese do TiO_2, com modificações nas etapas iniciais e de poliesterificação, conforme esquematizado no fluxograma da Figura 4. A dopagem com prata (Ag^+) e a incorporação da $CoFe_2O_4$ foram ajustadas para garantir a formação homogênea dos fotocatalisadores com as propriedades desejadas.

Figura 4. Fluxograma de síntese dos fotocatalisadores heterogêneos pelo método Pechini.



Fonte: (Autores).

Nos fotocatalisadores dopados com Ag^+, a adição do precursor nitrato de prata ($AgNO_3$) foi junto com o citrato de titânio ($Ti_3(C_6H_5O_7)$. O percentual de prata (Ag) utilizado foi 4% molar, determinado com base no trabalho de Ali *et al.,* (2018), que estudaram a influência das proporções de Ag no TiO_2 em processos fotocatalíticos.

Para os fotocatalisadores com a incorporação da $CoFe_2O_4$ a adição da ferrita foi realizada após a adição do etileno glicol. A proporção de $CoFe_2O_4$ utilizada na síntese dos fotocatalisadores, TiO_2:$CoFe_2O_4$ e Ag-TiO_2:$CoFe_2O_4$, foi de 30% em massa, definida com base no trabalho de Oliveira, (2017), que estudou a influência da massa de $CoFe_2O_4$ no TiO_2 no processo de fotocatalise heterogênea.

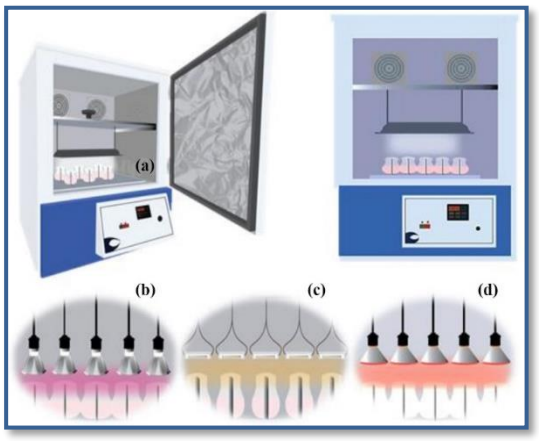
3.2.3. ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

O sistema reacional foi constituído de reatores cilíndricos do tipo batelada de 100 mL, dispostos em uma incubadora Shaker SOLAB, com controle de temperatura e rotação, a fim de manter o sistema homogeneizado e com temperatura constante.

Em todos os experimentos, os sistemas foram configurados com rotação de 200rpm, temperatura de 30°C e volume de 40mL.

Para os ensaios de fotodegradação, fontes de irradiação de luzes foram acoplados ao Shaker, com distância de aproximadamente 1cm dos reatores (Figura 5). Os sistemas de luzes utilizados para os ensaios fotocatalíticos estão descritos na Tabela 1.

Figura 5. Sistema experimental da fotodegradação do CIP.



Fonte: (Autores).

Tabela 1. Especificação da radiação no sistema fotocatalítico.

Fonte	Tipo de luz	Quantidade de lâmpadas	n° de reatores	Potência.un^{-1}	Lúmens.un^{-1}
a	Refletor Led	1	6	150W	12000
b	Lâmpada Led Grow	9	9	28W	2000
c	Lâmpada Halógena	2	2	200W	18000
d	Lâmpada Infravermelho	1	1	150w	

*un. – unidade.

4. CARACTERIZAÇÕES

Os fotocatalisadores heterogêneos TiO_2, Ag-TiO_2, TiO_2:$CoFe_2O_4$, Ag-TiO_2:$CoFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ foram denominadas como Ti, Ag-Ti, Ti:CF, Ag-Ti:CF e CF, respectivamente. Esses materiais foram caracterizados utilizando várias técnicas físico-químicas para garantir uma compreensão abrangente de suas propriedades estruturais e funcionais. As técnicas empregadas incluíram: difração de raios X (DRX), espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), análise textural (BET) e espectroscopia UV-Visível.

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A presença das fases cristalinas dos fotocatalisadores heterogêneos foram determinados a partir dos difratogramas obtidos por meio de um difratômetro de raios X da BRUKER (modelo D2 Phaser, radiação Cu-Kα (λ= 1,5406Å), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0KV e 10,0mA de corrente, com detector de 55D160. E para a identificação das fases cristalinas foi utilizado o programa (Pcpdfwin) da SHIMADZU com o banco de dados PDF2.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FT-IR dos fotocatalisadores heterogêneos foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da BRUKER, com resolução de $4cm^{-1}$ e 20 scans de varreduras. Os dados foram utilizados para observar as bandas características dos materiais avaliados na região de número de onda de 4000 a $200cm^{-1}$.

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os aspectos morfológicos dos fotocatalisadores heterogênos foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Tescan modelo Vega 3.

Para realização da análise, o pó foi colocado diretamente sobre uma gota de tinta de prata em porta amostra de alumínio, disperso com ultrassom em acetona e depositado sobre um porta amostra previamente polido com alumina, o qual foi posteriormente recoberto com uma película de ouro, que atua como meio condutor.

4.4. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foram determinados através da aplicação de raios X na superfície das amostras e posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da SHIMADZU.

4.5. ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL

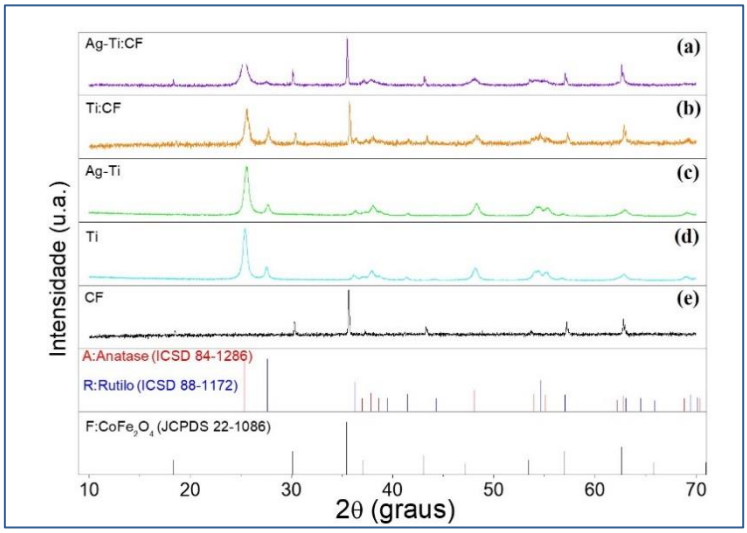
As análises das propriedades ópticas dos fotocatalisadores heterogêneos foram determinadas através de um espectrofotômetro da SHIMADZU UV-2600, programado para o modo de reflectância difusa na faixa de comprimento de onda de 220 a 1400nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 6(a-e) ilustra os difratogramas de raios X dos fotocatalisadores Ag-Ti:CF, Ti:CF, Ag:Ti e Ti obtidos pelo método Pechini, e do fotocatalisador CF obtido pelo método de reação de combustão em escala piloto.

Figura 6. Difratogramas de raios X dos fotocatalisadores heterogêneos: **(a)** Ag-Ti:CF, **(b)** Ti-CF, **(c)** Ag-Ti, **(d)** Ti e **(e)** CF.



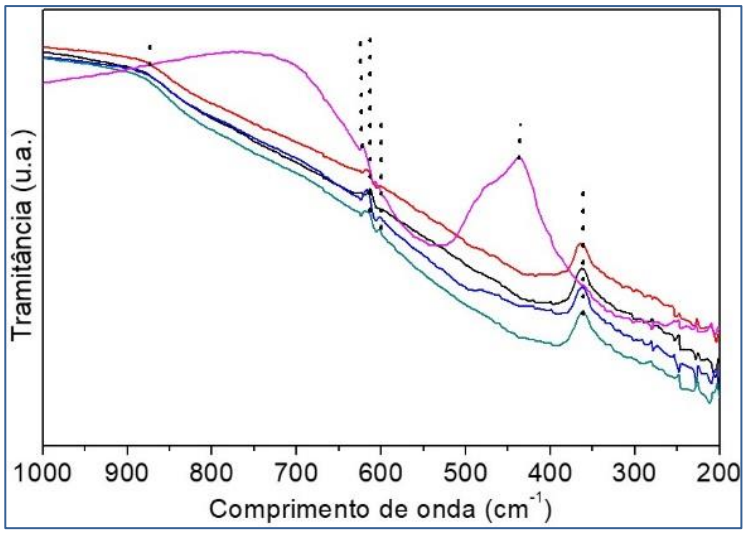
Ao analisando os difratogramas dos fotocatalisadores heterogêneos Ag-Ti:CF, Ti-CF, Ag-Ti e Ti (Figura 6(a-d)), observa-se claramente a presença de picos correspondentes às fases anatase e rutilo do dióxido de titânio (TiO_2), além de picos característicos da fase espinélio inverso da ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). Essas fases foram confirmadas por meio das fichas cristalográficas ICSD 84-1286, ICSD 88-1172 e JCPDS 22-1086, respectivamente. Nos difratogramas das amostras Ag-Ti e Ag-Ti:CF, não foram identificados picos associados aos íons Ag^+. Em contraste, Ibrahim *et al.*, (2020) ao dopar TiO_2:$CoFe_2O_4$ com íons Ag^+ pelo método Pechini, relataram a presença de picos de prata cúbica. Os autores atribuíram esses picos à alta concentração de prata empregada, que era aproximadamente 33 vezes superior à carga utilizada nesse estudo. Dessa forma, os resultados aqui obtidos indicam que a concentração de 4% de íons Ag^+ foi suficiente para a dopagem efetiva dos fotocatalisadores heterogêneos TiO_2 e TiO_2:$CoFe_2O_4$ também pelo método Pechini, sem a formação de picos de prata cúbica.

Em relação ao difratograma da Figura 6(e), referente ao fotocatalisador heterogêneo CF, observa-se apenas picos característicos da fase espinélio inverso da ferrita de cobalto monofásica ($CoFe_2O_4$), em concordância com a ficha padrão JCPDS 22-1086. A obtenção de ferrita de cobalto monofásica já foi reportada na literatura por Al Maashani *et al.,* (2019), Huang *et al.,* (2021) e Routray *et al.*, (2018). No entanto, os métodos de síntese empregados por esses autores, como o de autocombustão sol-gel, são mais adequados para produção em pequena escala, apresentando limitações em termo de custo/benefício. Por outro lado, o método de combustão em larga escala, sem a necessidade de calcinação, foi anteriormente relatado por Basílio *et al.,* (2019) e Leal *et al.,* (2018) para a síntese de ferrita de níquel-zinco ($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$) e ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$), respectivamente. Nesses estudos, os autores também observaram a formação de ferritas monofásicas, corroborando os resultados obtidos nesse trabalho.

5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A Figura 7 ilustra os espectros FT-IR dos fotocatalisadores Ag-Ti:CF, Ti:CF, Ag:Ti e Ti obtidos pelo método Pechini, e do fotocatalisador CF obtido pelo método de reação de combustão em escala piloto.

Figura 7. Espectros FT-IR dos fotocatalisadores: (—) Ag-Ti:CF, (—) Ti:CF, (—) Ag-Ti, (—) Ti e (—) CF.



Na Figura 7, as bandas observadas na região entre 1000 e 200cm^{-1} estão associadas aos padrões vibracionais das ligações de estiramento dos grupos Ti-O, Co-O e Fe-O que compõem os fotocatalisadores, respectivamente. As bandas características das estruturas anatase e rutilo do TiO_2 nos fotocatalisadores Ag-Ti:CF, Ti-CF, Ag-Ti e Ti aparecem nos comprimentos de onda em 363 e 615cm^{-1}. Nos espectros FT-IR dos fotocatalisadores Ag-Ti:CF e Ag-Ti, a banda larga e achatada em 615cm^{-1} é atribuída a vibração das ligações Ti-O-Ag como relatado por Ali *et al.,* 2018 e Chelli *et al.,* 2018.

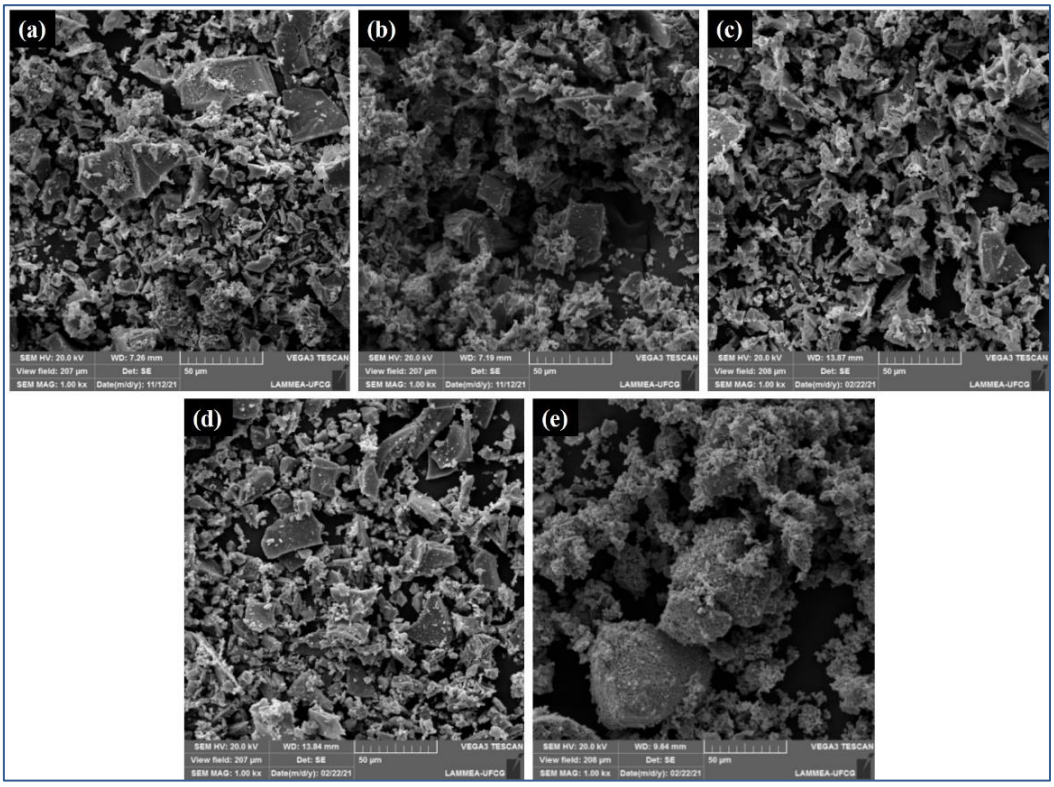
No caso do espectro FT-IR do fotocatalisador heterogêneo CF, as bandas em 622, 623 e 875cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento e flexão das ligações Co-O e Fe-O nos sítios tetraédricos e octaédricos do respectivo óxido, em concordância com os resultados de Dippong *et al.,* 2018 e Leal *et al.,* 2018. Essas bandas indicam a presença da ferrita de cobalto.

Nos espectros FT-IR dos fotocatalisadores Ag-Ti:CF e Ti:CF, as vibrações de estiramento das ligações Co-O e de flexão das ligações Fe-O foram deslocadas devido presença do TiO_2 em sua estrutura. Especificamente, a banda de estiramento da ligação Co-O, de acordo com Jastrzebska *et al.,* (2016) e Oliveira *et al.,* (2021), foi observada em 601cm^{-1}, enquanto a banda de flexão da ligação Fe-O foi sobreposto pela banda de vibração da ligação Ti-O em 363cm^{-1}. Esses resultados confirman os dados de DRX, evidenciando que as heteroestruturas à base de TiO_2 e $CoFe_2O_4$ foram formadas com sucesso por meio do método Pechini, validando a eficácia do processo de síntese na obtenção dos fotocatalisadores heterogênos.

5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 8(a-e) ilustram as micrografias dos fotocatalisadores Ag-Ti:CF, Ti:CF, Ag:Ti e Ti obtidos pelo método Pechini, e do fotocatalisador CF obtido pelo método de reação de combustão em escala piloto.

Figura 8. MEV dos fotocatalisadores: **(a)** Ag-Ti:CF, **(b)** Ti-CF, **(c)** Ag-Ti, **(d)** Ti e **(e)** CF com ampliação de 1000x.



De maneira geral, ao analisar as micrografias da Figura 8(a-c), observa-se que os fotocatalisadores Ag-Ti:CF, Ti-CF e Ag-Ti apresentam morfologias caracterizadas por aglomerados de partículas de formatos irregulares, sugerindo a presença de certa porosidade. Essas morfologias são típicas de materiais sintetizados pelo método Pechini, que favorece a formação de estruturas porosas devido à natureza do processo.

Morfologias distintas foram relatadas na literatura para partículas com composições semelhantes. Gordillo-Delgado *et al.,* (2020), Dey *et al.,* (2020) e Rabhi *et al.,* (2021) produziram TiO_2 dopado com Ag^+ pelo método sol-gel, obtendo partículas com estruturas granulares bem aglomeradas. De forma similar, Fuziki *et al.,* (2021) observaram aglomeração densa em partículas de $TiO_2/CoFe_2O_4$ sintetizada pelo mesmo método. Essas diferenças morfológicas entre os fotocatalisadores estudados e os reportados pela literatura pode ser atribuídas à variação no método de síntese, já que o método Pechini utilizado nesse trabalho proporciona uma dinâmica de crescimento cristalino distinta em relação ao método sol-gel.

Ao examinar a micrografia da Figura 8(d), observa-se que o fotocatalisador Ti exibe uma morfologia constituída por partículas com formato de poliedros irregulares.

Estruturas poliédricas semelhantes foram obtidas por Oliveira *et al.,* (2021) ao sintetizarem TiO_2 pelo método Pechini, utilizando precursores semelhantes ao deste trabalho. Em contrapartida, autores que empregaram o método sol gel, como Ates *et al.,* (2021), Nithya *et al.,* (2018) e Shukrullah *et al.,* (2021), reportaram TiO_2 com morfologias esféricas, destacando mais uma vez a influência do método de síntese na morfologia final das partículas.

Na micrografia da Figura 8(e), referente ao fotocatalisador CF, nota-se um material composto por aglomerados densos de partículas com formatos de esféricos irregulares. Esse morfologia, caracterizada por aglomerações densas, provavelmente foi induzida pelo processo de calcinação, durante o qual as partículas de CF se fundem devido à forte interação magnética, resultando em estruturas maiores e com baixa porosidade. Esse fenômeno pode ter impactado negativamente a exposição dos sítios ativos nos cristais de $CoFe_2O_4$ potencialmente comprometendo seu desempenho adsortivo e fotocatalítico.

A morfologia esférica e aglutinada observada para o fotocatalisador CF também foi reportada por Alqassem *et al.*, (2021), Banifatemi *et al.*, (2021), Long *et al.*, (2021) e Liu *et al.,* (2021) em estudos que utilizaram o método de combustão em pequena escala, empregando o mesmo precursor de nitrato de cobalto. Esse comportamento reforça a tendência de formação de aglomerados densos durante a síntese de ferritas utilizando precursores similares e métodos de combustão.

5.4. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A análise dos dados de EDX possibilita determinar o percentual molar dos óxidos individuais que compõem a estequiometria dos materiais investigados, além de identificar os elementos presentes. Assim, foi realizada a análise de EDX para os fotocatalisadores Ag-Ti:CF, Ti:CF, Ag:Ti, Ti e CF. A Tabela 2 apresenta as composições químicas obtidas por essa técnica para os materiais analisados.

Tabela 2. Percentuais de óxidos e elementos presentes nos fotocatalisadores.

Fotocatalisadores	Óxidos (%)					Elementos (cps/uA)				
	TiO_2	Ag_2O	Fe_2O_3	Co_2O_3	Outros	Ti	Ag	Fe	Co	Outros
Ag-Ti:CF	66,02	4,13	19,52	10,27	0,07	324,5	65,9	133,6	85,6	0,1
Ti:CF	69,82	0,00	19,54	10,51	0,12	420,0	0,0	140,7	92,2	0,6
Ag-Ti	93,77	6,16	0,00	0,00	0,07	402,1	110,4	0,0	0,5	0,0
Ti	99,79	0,00	0,00	0,00	0,22	579,1	0,0	0,0	0,0	1,2
CF	0,00	0,00	66,56	33,37	0,08	0,0	0,0	878,4	514,2	1,4

Analisando os dados da Tabela 2, observa-se que os percentuais estequiométricos dos óxidos estão em conformidade com as proporções mássicas planejadas para a composição dos fotocatalisadores. A análise elementar confirma a presença de prata metálica nos fotocatalisadores Ag-Ti:CF e Ag-Ti, indicando o sucesso da dopagem com os íons Ag^+. Nos fotocatalisadores dopados com $CoFe_2O_4$ (Ag-Ti:CF e Ti:CF), além dos elementos Ti e O, foram detectados Fe e Co, evidenciando a eficácia da heterojunção via método Pechini com a incorporação da ferrita de cobalto.

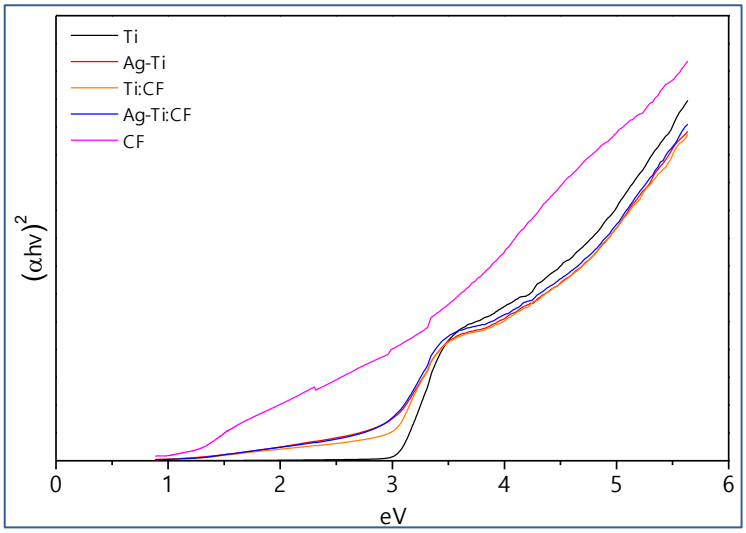
Adicionalmente, outros óxidos e elementos em pequenas proporções foram identificados na composição química dos fotocatalisadores Ag-Ti:CF, Ti-CF, Ag-Ti, Ti e CF. A presença desses elementos provavelmente resultou de impurezas presentes nos

precursores utilizados durante a síntese. Este comportamento foi igualmente observado por Banifatemi *et al.,* (2021) em sua análise EDX da ferrita de cobalto, onde a detecção de elementos não pertencentes à estrutura principal foi também atribuída às impurezas presentes nos reagentes empregados.

5.5. ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL

A Figura 9 ilustra os valores de *band gap* (Eg) dos fotocatalisadores Ag-Ti:CF, Ti:CF, Ag:Ti e Ti obtidos pelo método Pechini, e do fotocatalisador CF obtido pelo método de reação de combustão em escala piloto, os quais foram estimados pelo método de *Wood Tauc* (Huang *et al.,* 2019).

Figura 9. Enegia de *band gap* (Eg) dos fotocatalisadores.



Os valores de energia de *band gap* (Eg) dos fotocatalisadores Ag-Ti:CF e Ag-Ti foram equivalentes (Tabela 3), sugerindo que a interação entre a ferrita de cobalto e o TiO_2 dopado com Ag^+ não causou um efeito significativo na banda proibida do TiO_2. Os valores de Eg dos fotocatalisadores Ag-Ti e Ti:CF foram de 2,85 e 2,92eV, respectivamente (Tabela 3). Esses resultados indicam que o estreitamento do *gap* eletrônico no TiO_2 dopado com Ag^+ é atribuído à absorção de *plasmon* de superfície e a criação de novos níveis de energias, resultante da junção metal-semicondutor (Deshmukh *et al.,* 2021). A diminuição de Eg no TiO_2 dopado com $CoFe_2O_4$ é causada pela interação eletrônica entre os dois óxidos, devido à heterojunção p-n formada. Resultados semelhantes para o TiO_2 dopado com Ag^+ foram reportados por Lalliansanga *et al.*, (2020) e Mahmoudian-Boroujerd *et al.*, (2018), e para o TiO_2 dopado com $CoFe_2O_4$ por Krishna *et al.* ,(2020) e Shevale *et al.*, (2017).

O valor de Eg do fotocatalisador Ti foi estimado em 3,08eV. Comparado aos valores típicos de Eg para TiO_2 na fase anatase pura (3,2eV) e fase rutilo pura (3,0eV) (Al-Mamun et al., 2021), observa-se que o perfil de absorção óptica do Ti foi significativamente influenciado pela fase rutilo. Valores semelhantes de Eg para o TiO_2 foram relatados na literatura por Huang *et al.*, (2019), Hajipour *et al.*, (2021) e Ling *et al.*, (2020).

O fotocatalisador CF apresentou um valor de Eg estimado em 1,24eV, o que permite a fotogeração dos pares elétron/buraco (e^-/h^+) sob luz visível. No entanto, o valor de Eg encontrado na literatura para a $CoFe_2O_4$ diverge do obtido no presente estudo, como relatado por Meidanchi (2020) (1,10eV), Palanisamy *et al.*, (2020) (1,70 eV) e Zangeneh *et al.*, (2018a) (1,62eV). Essas variações podem ser atribuídas às diferenças nos métodos de síntese, tipo de precursores, temperatura utilizada e outras variáveis do processo.

Semicondutores com *gaps* de energia mais estreitos possuem melhores propriedades de absorção de luz visível, permitindo um aproveitamento mais eficiente do espectro solar em aplicações fotocatalíticas. Quanto menor o *band gap*, menor a energia necessária para excitar elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do fotocatalisador (Huang *et al.,* 2019, Meidanchi, 2020). Assim, os fotocatalisadores dopados com Ag^+ e CF parecem ser os mais promissores para aplicação no processo da fotocatálise heterogênea.

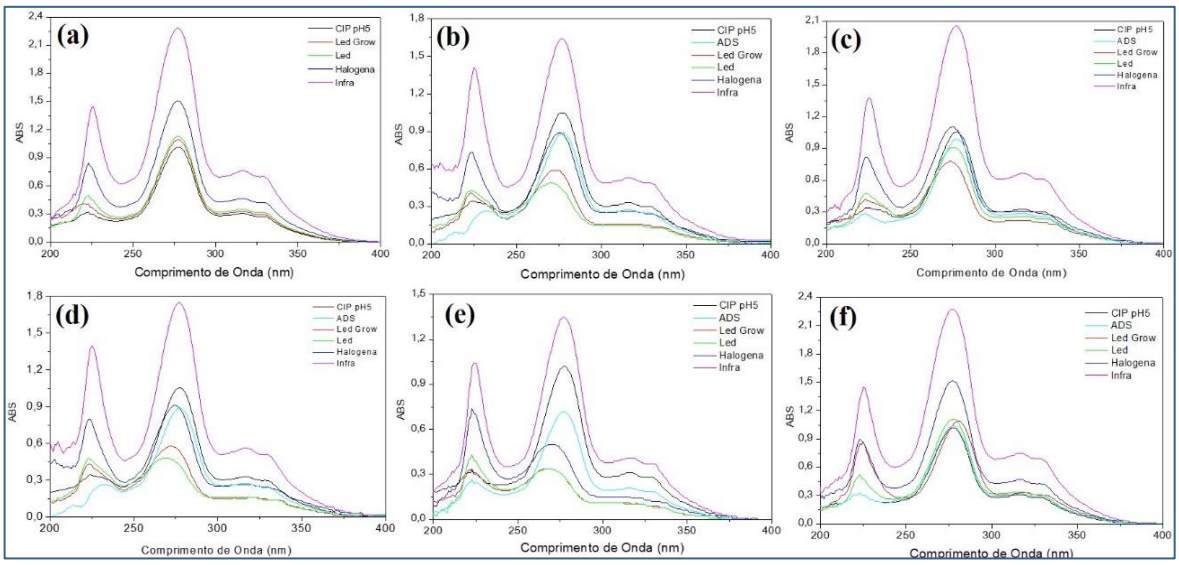
Tabela 3. Valores das energias de *band gap* dos fotocatalisadores sintetizados

Fotocatalisadores	**Ag-Ti:CF**	**Ti:CF**	**Ag-Ti**	**Ti**	**CF**
Eg (eV)	2,85	2,92	2,85	3,08	1,24

5.6. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os espectros de absorbância do antibiótico ciprofloxacino (CIP) obtidos antes (fotólise – sem os fotocatalisadores) e após as reações da fotocatálise heterogênea (fotocatálise – com os fotocatalisadores) utilizando as fontes de luzes Led Grow e Led (Vis), Halógena (UV-vis) e Infravermelha (UV) estão ilustrados na Figura 10(a-f).

Figura 10. Espectros de absorbância UV (200-400 nm) do antibiótico ciprofloxacino (CIP) obtidos após 120min de reação: **(a)** sem a presença dos fotocatalisadores (fotólise) e com a presença dos fotocatalisadores: **(b)** Ag-Ti:CF, **(c)** Ti:CF, **(d)** Ag-Ti, **(e)** Ti e **(f)** CF.



A Tabela 4 apresenta os valores das áreas abaixo das curvas espectrais obtidos durante os processos de fotólise e fotocatálise.

Tabela 4. Áreas abaixo das curvas espectrais dos sistemas com diferentes fontes de irradiação.

Sistemas	Área (u.a)					
	Ti	Ag-Ti	Ti:CF	Ag-Ti:CF	CF	Fotólise
CIP pH 5	56,81	60,97	60,99	60,99	56,80	56,71
Ads	38,89	47,69	54,10	47,69	58,60	-----
Led Grow	27,11	39,93	51,23	39,25	70,13	63,01
Led	26,88	39,42	56,39	37,99	63,91	65,18
Halógena	41,27	65,92	72,50	62,42	91,81	90,76
Infra	84,14	117,47	129,46	114,41	143,32	144,35

A Figura 10(a) apresenta os ensaios de fotólise sem a presença dos fotocatalisadores, utilizando diferentes fontes de luz, como Led Grow, Led, Halógena e Infravermelha. Observa-se um aumento na intensidade das bandas de absorção para o antibiótico CIP, possivelmente devido à formação de subprodutos da degradação que absorvem em comprimentos de onda semelhantes aos do próprio antibiótico. O aumento nas intensidades das bandas de absorbância resultou na ampliação das áreas em ordem decrescente: Led Grow (11%) < Led (15%) < Halógena (60%) < Infravermelho (155%), indicando que a fonte de luz aplicada exerce influência significativa no processo fotocatalítico.

As Figuras 10(b-f) mostram os resultados dos ensaios de fotodegradação. No sistema sob luz infravermelha, o aumento das bandas de absorção do antibiótico CIP pode ser atribuído principalmente à adsorção e fotólise do antibiótico, com uma contribuição mínima dos fotocatalisadores, dado que estes não são significativamente ativados na região de irradiação infravermelha (>700nm). Sob luz UV-Vis, todos os fotocatalisadores, exceto o fotocatalisador CF, exibiram um comportamento distinto do observado na fotólise (Figura 10(a)), evidenciando que os fotocatalisadores são ativados em comprimentos de onda inferiores a 700nm. No entanto, as reduções de área observadas no sistema com lâmpada halógena foram inferiores às dos sistemas com luzes Led e Led Grow.

Nos sistemas de luz visível (Figuras 10(b-f)), exceto para o fotocatalisador CF, as maiores reduções de área foram observadas, sugerindo que esses sistemas são mais adequados para a fotodegradação do antibiótico CIP. Isso indica que os métodos de síntese permitiram a obtenção de materiais capazes de atuar na faixa do espectro visível (400 a 700nm).

O sistema Ag-Ti:CF/Vis (Figura 10(b)) apresentou comportamento semelhante ao do Ag-Ti, em contraste ao Ti:CF, demonstrando que a interação entre Ag^+ e CF estabiliza a estrutura do Ti, mitigando os efeitos negativos da adição de CF. A formação dessa heteroestrutura melhora a absorção óptica (Palanisamy *et al.,* 2020), facilita o fluxo de elétrons, reduz a recombinação dos pares elétrons/buracos fotogerados (Kumar *et al.,* 2019) e possibilita a fácil separação do sistema por meio de um campo magnético externo.

O sistema Ti:CF/Vis (Figura 10(c)) apresentou apenas leves reduções nas bandas de comprimentos de onda em 277nm, revelando que o acoplamento de nanopartículas da CF no Ti, formando uma heteroestrutura p-n, resultou em um baixo desempenho

fotocatalítico para a degradação do antibiótico CIP. Esse desempenho inferior pode ser atribuído à menor porosidade e área superficial, bem como à formação de uma fase anatase inferior a 70%, resultante do maior tamanho das nanopartículas de CF e do deslocamento do equilíbrio químico durante a síntese.

O sistema Ag-Ti/Vis (Figura 10(d)) exibiu reduções significativas na região de comprimento de onda em 277nm, especialmente sob luz de Led, embora inferiores às observadas no sistema Ti. A dopagem com íons Ag^+ aumentou a absorção de luz, mas prejudicou a eficiência de degradação do antibiótico CIP, provavelmente devido à diminuição da porosidade e área superficial, dificultando a difusão das moléculas do antibiótico e dos radicais ativos (Wang *et al.,* 2020, Wen *et al.,* 2018). A formação de centros de recombinação de pares eletrônicos também pode ter ocorrido devido à agregação excessiva de Ag^+ na superfície do Ti, reduzindo o desempenho fotocatalítico.

O sistema Ti/Vis (Figura 10e) apresentou os espectros com menor intensidade de absorbância na banda de comprimento de onda em 277nm, evidenciando uma queda significativa na concentração do antibiótico CIP em solução. Esse resultado sugere que o Ti possui o melhor desempenho fotocatalítico entre as amostras estudadas, possivelmente devido à sua maior capacidade de adsorção do antibiótico CIP e à sinergia entre as fases anatase e rutilo, que aumenta a eficiência de adsorção e reduz a recombinação dos pares elétrons/buracos (e^-/h^+) (Wang *et al.,* 2020, Araujo *et al.,* 2018).

O sistema CF/Vis (Figura 10(f)) mostrou um leve aumento de área e um discreto deslocamento da banda no comprimento de onda em 277nm, indicando não ser ativado sob radiação de luz visível. No entanto, esse comportamento foi similar ao da fotólise, sugerindo que o efeito do fotocatalisador CF na degradação do antibiótico CIP é limitado e pode ser desconsiderado. O baixo desempenho catalítico do fotocatalisador CF era esperado, devido a seu *band gap* estreito, que favoreceu a recombinação dos portadores de cargas elétrons/buraco (e^-/h^+) (Li *et al.,* 2019).

De maneira geral, observa-se uma diferença significativa na eficiência da degradação do antibiótico CIP entre os diferentes fotocatalisadores e fontes de luz utilizadas. A luz Led e Led Grow destacaram-se como as melhores fontes de irradiação, dependendo do fotocatalisador. Para os fotocatalisadores Ti e Ag-Ti, ambas as lâmpadas apresentaram eficiências semelhantes, com reduções de área de 52% e 35%, respectivamente. Já o fotocatalisador Ti:CF, o melhor desempenho obtido foi com a luz Led Grow, resultando em uma redução de área de 16%. Para o fotocatalisador Ag-Ti:CF, a melhor performance de degradação do antibiótico CIP ocorreu sob irradiação Led, com uma redução de 38% de área.

Dessa forma, os sistemas Ti/Led e Ti/Led Grow mostraram-se os mais eficientes em termos de fotocatálise. No entanto, sua aplicação em larga escala é limitada pela dificuldade de recuperação do Ti, o que torna o fotocatalisador Ag-Ti:CF mais promissor para aplicações industriais. Além de ter apresentado um bom desempenho na degradação do antibiótico CIP, o Ag-Ti:CF oferece maior praticidade devido suas propriedades magnéticas, facilitando a separação e reutilização do material. Portanto, o fotocatalisador Ag-Ti:CF é a opção mais adequada para estudos futuros e potenciais aplicações industriais.

6. CONCLUSÕES

As rotas de síntese Pechini e sol-gel de combustão mostraram-se eficazes na obtenção dos fotocatalisadores empregados para degradação do antibiótico CIP. A dopagem com íons Ag^+ e a incorporação da ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) no TiO_2 expandiram seu espectro de absorção para a região do visível. Além disso, a adição de $CoFe_2O_4$ conferiu propriedades magnéticas ao TiO_2, facilitando a recuperação do fotocatalisador com a aplicação de um campo magnético, contribuindo para a reutilização do material e melhorando a viabilidade do processo.

As fontes de luz Led e Led Grow proporcionaram os melhores resultados na fotodegradação do antibiótico CIP, enquanto a irradiação infravermelha não gerou atividade fotocatalítica significativa.

Além disso, o fotocatalisador Ag-Ti:CF apresentou ótimo desempenho na degradação do antibiótico CIP, sugerindo seu potencial para aplicação em sistemas reais, demonstrando ser uma solução promissora para o tratamento de efluentes contaminados com antibióticos.

REFERÊNCIAS

[1] Alagha, O.; Ouerfelli, N.; Kochkar, H.; Almessiere, M.A.; Slimani, Y.; Manikandan, A.; Baykal, A.; Mostafa, A.; Zubair, M.; Barghouthi, M.H. Kinetic Modeling for Photo-Assisted Penicillin G Degradation of $(Mn_{0.5}Zn_{0.5})[Cd_xFe_{2-x}]O_4$ (x 0.05) Nanospinel Ferrites. Nanomaterials, 11 (2021), p. 970.

[2] Ali, T.; Ahmed, A.; Alam, U.; Uddin, I.; Tripathi, P.; Muneer, M. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO_2 nanoparticles under visible light. Materials Chemistry and Physics, 212 (2018), p. 325-335.

[3] Al Maashani, M.S.; Khalaf, K.A.; Gismelseed, A.M.; Al-Omari, I.A.; The structural and magnetic properties of the nano-$CoFe_2O_4$ ferrite prepared by sol-gel auto-combustion technique. Journal of Alloys and Compounds, 817 (2019), p. 152786.

[4] Alqassem, B.; Othman, I.; Haija, M. A.; Banat, F. Comparative catalytic activity of pure, mixed and P-modified $CoFe_2O_4$ nanoparticles for water treatment at neutral pH. Catalysis Communications, 150 (2021), p. 106267

[5] Araújo, D. S.; Diniz, V. C. S.; Dantas, J.; Araújo, P. M. A. G.; Viana, R. S.; Junior, S. A.; Torquato, R. A.; Costa, A. C. F. M. Avaliação da fotoluminescência do TiO_2 sintetizado pelo método Pechini. Cerâmica, 63 (2018), p. 350-360.

[6] Argota-Pérez, G.; Pari-Olarte, J. B.; Belli-Carhuayo, F. R. Necesidad Analítica Ante la Probable Ocurrencia por Antibióticos en la Laguna de la Huacachina - Ica, Perú. The Biologist (Lima), 18(2020), p. 327-330.

[7] Arsand, J. B.; Hoff, R. B.; Jank, L.; Bussamara, R.; Dallegrave, A.; Bento, F. M.; Kmetzsch, L.; Falção, D. A.; Peralba, M. C. R.; Gomes, A. A.; Pizzolato, T. M. Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. Science of the Total Environment, 738 (2020), p. 139781.

[8] Aspe, B.; Malyeyev, A.; Vakilinejad, A.; Menguelti, K.; Michels, A.; Bahlawane, N. Chemical vapor deposition of $CoFe_2O_4$ micropillar arrays with enhanced magnetic properties. Journal of Alloys and Compounds, 890 (2022), p. 161758.

[9] Ates, A.; Activity and stability of TiO_2 samples with diferente phase compositions in the decomposition of formaldehyde in SCW. International journal of hydrogen energy, 46 (2021), p. 1842-1856.

[10] Azevedo, F. C. R.; Vaz, I. C. D.; Barbosa, F. A. R.; Magalhães, S. M. S. Toxicological effects of ciprofloxacin and chlorhexidine on growth and 143 chlorophyll a synthesis of freshwater cyanobacteria. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 55 (2019), p. e17661.

[11] Bae, H-S.; Mahadik, M. A.; Seo, Y-S.; Chae, W. S.; Chung, H-S.; Ryu, H. Ih.; Cho, M.; Shea, P. J.; Choi, S. H.; Jang, J. S. Palladium metal oxide/hydroxide clustered cobalt oxide co-loading on acid treated TiO_2 nanorods for degradation of organic pollutants and Salmonella typhimurium inactivation under simulated solar light. Chemical Engineering Journal, 408 (2021), p. 127-260.

[12] Báez, N. P.; Díaz, D. S.; Rodríguez, Y. R.; Rodríguez, M. T. Consumo de antibióticos en dos servicios hospitalários. Revista Electrónica Medimay, 27 (2020), p. 473-480.

[13] Behera, A. K.; Shadangi, K. P.; Sarangi, P. K. Synthesis of dye-sensitized TiO_2/Ag doped nanocomposites using UV photoreduction process for phenol degradation: A comparative study. environment pollution 312 (2022), p. 120019.

[14] Bahramian, A.; Dionysiou, D. D. Photocatalytic Assessment of Selective Distribution of Product Arising from Methanol Oxidation on Platinum-deposited TiO_2 Mesoporous Layer in a Fixed-film UV Reactor. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 403 (2020), p. 112-868.

[15] Banifatemi, S.S.; Davar, F.; Aghabarari, B.; Segura, J. A.; Alonso, F. J.; Ghoreishi, S. M. Green synthesis of $CoFe_2O_4$ nanoparticles using olive leaf extract and characterization of their magnetic properties. Ceramics International, 47 (2021), p. 19198-19204.

[16] Basilio, S. K. T.; Leal, E.; Nascimento, A. C. C.; Silva, M. R.; Costa, A.C.F.M. Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades Estruturais, Morfológicas, Magnéticas e Eletromagnéticas da Ferrita Espinélio Ni-Zn. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 14 (2019), p. 146-151.

[17] Batista, A. P.; Marchetti, G. C.; Reis, S. L. M.; Assumpção, J.; Junior, I. L. C.; Colacite, J. Evaluation of the presence of ciprofloxacin, sulfamethoxazole and 144 caffeine in sewage water from Foz do Iguaçu and Matelândia – PR. Brazilian Journal of Development, 7 (2021), p. 21374-21385.

[18] Cai, C.; Duan, X.; Xie, X.; Kang, S.; Liao, C.; Dong, J.; Liu, Y.; Xiang, S.; Dionysiou, D. D. Efficient degradation of clofibric acid by heterogeneous catalytic ozonation using $CoFe_2O_4$ catalyst in water. Journal of Hazardous Materials 410 (2021), p. 124 – 604.

[19] Cai, J.; Zhang, A.; Tao, H.; Li, R.; Han, J.; Huang, M. Ni-doped hybrids of TiO_2 and Ti_3C_2 MXene two-dimensional for enhanced photocatalytic performance. Physica E: Low Dimension Systems and Nanostructures, 145 (2023), p. 115476.

[20] Cartaxo, A. S. B.; Albuquerque, M. V. C.; Silva, M. C. C. P.; Rodrigues, R. M. M.; Ramos, R. O.; Sátiro, J. R.; Lopes, W. S. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. Brazilian Journal of Development, 6 (2020), p. 61814-61827.

[21] Carvalho, A. C. C.; Silva, B. F.; Machado, A. A.; Santarossa, M. A. S.; Paganini, W. S. ocorrência de cafeína em águas superficiais para abastecimento público. Eng Sanit Ambient, 27 (2022), p. 845-852.

[22] Chávez-Bravo, E.; Cordero-Arellano, C. C.; Alonso-Calderón, A. IA.; Rivera, A. Enteropathogenic Escherichia coli in a treated effluent from Puebla City-Mexico, resistant to antibiotics and heavy metals. GSC Advanced Research and Reviews, 03 (2020), p. 069–078.

[23] Chelli, V. R.; Chakraborty, S.; Golder, A. K. Ag-doping on TiO_2 using plant-based glycosidic compounds for high photonic efficiency degradative oxidation under visible light. Jornal de Líquidos Moleculares, 271 (2018), p. 380-388.

[24] Cheng, J.; Wang, K.; Yu, J.; Yu, Z.; Yu, X.; Zhang, Z.; Distribution and fate modeling of 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, and bisphenol A in the Yong River of China. Chemosphere 195 (2018), p. 594-605.

[25] Coromelci, C.; Neamtu, M.; Ignat, M.; Samoila, P.; Zaltario, M. F.; Palamaru, M. Ultrasound-assisted synthesis of heterostructured systems of $TiO_2/ZnFe_2O_4$ and $TiO_2/ZnFe_{1.98}La_{0.02}O_4$ as tunable photocatalysts for efficient removal of organic pollutants. International Ceramics, 48 (2022), p. 4829-4840.

[26] Costa, A. C. F. M.; Vilar, M. A.; Lira, H. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2. Cerâmica, 52 (2006), p. 255-259.

[27] Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Brasil. Depósito de Patente. Depositada em 25/01/2012. Revista de Propriedades Industrial – RPI, BR 10 2012 002181-3, 2012.

[28] Costa, L. N.; Nobre, F. X.; de Oliveira, L. A.; de Matos, J. M. E. Photodegradation of ciprofloxacin using TiO_2/SnO_2 nanostructures, 150 Environmental Nanotechnology, Monitoring and amp. Management 16 (2021), p. 100 – 466.

[29] Cruz, A. A.; Hernández, J. R. L.; Flores, O. Á. Agua subterránea en Norteamérica, un caso de estudio: riesgo de contaminación y uso de los manantiales en San Simón Almolongas, Oaxaca, México. NorteAmérica, 17 (2022), p. 347-371.

[30] Dantas, J.; Silva, A, S. A.; Costa, A. C. F. M.; Freitas, N. L. Síntese, caracterização dos espinélios $NiFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificaçãodo óleo de algodão. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.7.3 (2012), p. 174-179.

[31] Demeiry, M. E.; Ali, A.; Abouleil, Y.; Shimizud, Y.; Masujim, T.; Salame, R. A.; Hadade, G.; Emara, S.; Quantification and targeted detection of ciprofloxacin in dosage form and human urine by direct injection nano-electrospray ionization multi-stage mass spectrometry. Microchemical Journal, 153 (2020), p. 104-534.

[32] Deshmukh, S. P.; Koli, V. B.; Dhodamani, A. G.; Patil, S. M.; Ghodake, V. S.; Delekar, S. D. Ultrasonochemically Modified Ag@TiO_2 Nanocomposites as Potent Antibacterial Agent in the Paint Formulation for Surface Disinfection. ChemistrySelect, 6 (2021), p. 113 –122.

[33] Dey, D.; Halder, N.; Misra, K. P.; Chattopadhyay, S.; Jain, S. K.; Bera, P.; Kumar, N.; Mukhopadhyay, A. K. Systematic study on the effect of Ag doping in shaping the magnetic properties of sol-gel derived TiO_2 nanoparticles. Ceramics International, 46 (2020), p. 27832–27848.

[34] Dinh, Q. T.; Moreau-Guigon, E.; Labadie, P.; Alliot, F.; Teil, M.-J.; Blanchard, M.; Chevreuil, M. Occurrence of antibiotics in rural catchments. Chemosphere, 168 (2017), p. 483-490.

[35] Dippong, T.; Toloman, D.; Levei, E-A.; Cadar, O.; Mesaros, A. A possible formation mechanism and photocatalytic properties of $CoFe_2O_4$/PVA-SiO_2 nanocomposites. Thermochimica Acta, 666 (2018), p. 103–115.

[36] Dodgen, L. K. et al. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters. Science of the Total Environment, 578 (2017), p. 281-289.

[37] Du, J.; Zhao, H.; Wang, Y.; Xie, H.; Zhu, M.; Chen, J. Presence and environmental risk assessment of selected antibiotics in coastal water adjacent to mariculture areas in the Bohai Sea. Ecotoxicology and Environmental Safety, 177 (2019), p. 117-123.

[38] Du, Y-e.; Li, W.; Bai, Y.; Huangfu, Z.; Wang, W.; Chai, R.; Chen, C.; Yang, X.; Feng, Q. Facile synthesis of TiO_2/Ag_3PO_4 composites with co-exposed high-energy facets for eficiente photodegradation of rhodamine B solution under visible light irradiation. The Royal Society of Chemistry, 10 (2020), p. 24555–24569.

[39] Dursun, S.; Akyıldız, H.; Kalem, V. Production of nanoparticle heterostructures of $CuCoO_2/SnO_2$ nanofibers for visible light photocatalytic applications. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 434 (2023), p. 114233.

[40] Freire, J. M. A.; Matos, M. A. F.; Abreu, Dieric, S.; Becker, H.; Diógenes, Izaura C. N.; Valentini, A.; Longhinotti, E. Nitrate photocatalytic reduction on TiO_2: Metal loaded, synthesis and anions effect. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8 (2020), p. 103-844.

[41] Fu, C.; Xu, B.; Chen, H.; Zhao, X.; Li, G.; Zheng, Y.; Qiu, W.; Zheng, C.; Duan, L.; Wang, W. Occurrence and distribution of antibiotics in groundwater, surface water and sediments in Xiong'an New Area, China, and their relationship to antibiotic resistance genes. Total Environmental Science, 807 (2022), p. 151011.

[42] Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 238 (1972), p. 37-38.

[43] Fuziki, M. E. K.; Brackmann, R.; Dias, D. T.; Tusset, A. M.; Specchia, S.; Lenzi, G. G. Effects of synthesis parameters on the properties and photocatalytic activity of the magnetic catalyst $TiO_2/CoFe_2O_4$ applied to selenium photoreduction. Journal of Water Process Engineering, 42 (2021), p. 102163.

[44] Gallego-Rios, S. E.; Peñuela, G. A. Evaluation of ibuprofen and diclofenac in the main rivers of Colombia and striped catfish Pseudoplatystoma magdaleniatum. Environ Monit Assess, 193(4) (2021), p. 210.

[45] Gamoń, F.; Banach-Wiśniewska, A.; Poprawa, I.; Cema, G.; Ziembińska-Buczyńska, A. Insight sobre a resposta microbiana e genética da biomassa anammox a concentrações amplas de diferentes antibióticos: vinculando desempenho e mecanismo. Revista de Engenharia Química, 451 (2023), p. 138546.

[46] Gallagher, M. T.; Reisinger, A. J. Effects of ciprofloxacin on metabolic activity and algal biomass of urban stream biofilms. Science of the Total Environment, 706 (2020), p. 135-728.

[47] Gonçalves, J. M.; Beckmann, C.; Bebianno, M. J. Evaluating the effects of the cytostatic drug 5-Fluorouracil alone and a mixture of emerging contaminants on the mussel Mytilus galloprovincialis. Quimiosfera, 305 (2022), p. 135462.

[48] González, M.; Viteri, F.; Villacís, L.; Escobar, J.; Araujo, L.; González, A.; Medina, G.; Araque, J. Andueza, F. Perfiles de Susceptibilidad a los Antibioticos en Cepas del Genero Bacillus Aisladas de Ambientes Acuáticos Extremos del Ecuador. An. Real Acad. Farm., 87 (2021), p. 27 – 34.

[49] Gordillo-Delgado, F.; Zuluaga-Acosta, J.; Restrepo-Guerrero, G. Effect of the suspension of Ag-incorporated TiO_2 nanoparticles (Ag-TiO_2 NPs) on certain growth, physiology and phytotoxicity parameters in spinach seedlings. PLoS ONE, 15 (2020), p. 0244511.

[50] Guo, F.; Huang, X.; Chen, Z.; Cao, L.; Cheng, X.; Chen, L.; Shi, W. Construction of Cu_3P-$ZnSnO_3$-g-C_3N_4 p-n-n heterojunction with multiple built-in electric fields for effectively boosting visible-light photocatalytic degradation of broad-spectrum antibiotics. Separation and Purification Technology, 265 (2021), p. 118-477.

[51] Guo, X.; Yu, Z.; Yin, D. Sex-dependent obesogenic effect of tetracycline in Drosophila melanogaster deteriorated by dysrhythmia. Journal of Environmental Sciences, 124 (2023), p. 472-480.

[52] Hameed, T. A.; Azab, A. A.; Ibrahim, R. S.; Rady, K. E. Optimization, structural, optical and magnetic properties of TiO_2/$CoFe_2O_4$ nanocomposites. International Ceramics, 48 (2022), p. 20418-20425.

[53] Hajipour, P.; Bahrami, A.; Mehr, M. Y.; Driel, W. D.; Zhang, G. Q. Facile synthesis of Ag Nanowire/TiO_2 and Ag Nanowire/TiO_2/GO nanocomposites for photocatalytic degradation of Rhodamine B. Materials, 14 (2021), p. 763.

[54] Hao, X.; Shao, Y.; Xiang, D.; Jin, Z.Photocatalytic overall water splitting hydrogen production over ZnCdS by spatially-separated WP and Co_3O_4 cocatalysts. Solar Energy Materials and Solar Cells, 248 (2022), p. 111970.

[55] Hazarika, J.; Ganguly, M.; Borgohain, G.; Sarma, S.; Bhuyan, P.; Mahanta, R.; Disruption of androgen receptor signaling by chlorpyrifos (CPF) and its environmental degradation products: a structural insight. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, (2021). DOI: 10.1080/07391102.2021.1875885.

[56] Hou, L.; Fu, Y.; Zhao, C.; Fan, L.; Hu, H.; Yin, S. Ciprofloxacin and enrofloxacin can cause reproductive toxicity via endocrine signaling pathways. Ecotoxicology and Environmental Safety, 244 (2022), p. 114049.

[57] Hou, D.; Mao, Q.; Ren, Y.; Luo, K. H. Atomic insights into carbon coating mechanisms on titania nanoparticles during flame synthesis. Carbon, 201 (2023), p. 189-199.

[58] Huang, J.; Jing, H-x.; Li, N.; Li, L-x.; Jiao, W-z. Fabrication of magnetically recyclable SnO_2-TiO_2/$CoFe_2O_4$ hollow core-shell photocatalyst: Improving photocatalytic efficiency under visible light irradiation. Journal of Solid State Chemistry, 271 (2019), p. 103–109.

[59] Huang, T.; Qiu, Z.; Hu, Z.; Lu, X. Novel method of preparing hierarchical porous $CoFe_2O_4$ by the citric acid-assisted sol-gel auto-combustion for supercapacitors. Journal of Energy Storage, 35 (2021), p. 102286.

[60] Ibrahim, I.; Kaltzoglou, A.; Athanasekou, C.; Katsaros, F.; Devlin, E.; Kontos, A. G.; Ioannidis, N.; Perraki, M.; Tsakiridis, P.; Sygellou, L.; Antoniadou, M.; Falaras, P. Magnetically separable TiO_2/$CoFe_2O_4$/Ag nanocomposites for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium pollutant under UV and artificial solar light. Chemical Engineering Journal, 381 (2020), p. 122730.

[61] Ibrahim, I.; Belessiotis, G. V.; Antoniadou, M.; Kaltzoglou, A.; Sakellis, E.; Katsaros, F.; Sygellou, L.; Arfanis, M. K.; Salama, T. M.; Falaras, P. Bifunctional TiO2/gC3N4 nanocomposites decorated with silver for photocatalytic removal of water pollutants under UV and artificial sunlight. Engineering Results, 14 (2022), 100470.

[62] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. Combustion and Flame, 40 (1981), p. 71-79.

[63] Jang, D.; Yu, S.; Chung, K.; Yoo, J.; Mota, F. M.; Wang, J.; Ahn, D. J.; Kim, S.; Kim, D. H. Direct deposition of anatase TiO_2 on thermally unstable gold nanobipyramid: morphology conserved plasmonic nanohybrid for combined photothermal and photocatalytic cancer therapy. Applied Materials Today, 27 (2022), p. 101472.

[64] Jastrzębska, A.M.; Karcz, J.; Letmanowski, R.; Zabost, D.; Ciecierska, E.; Siekierski, M.; Olszyna, A. Synthesis of RGO/TiO_2 nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements. Journal of Alloys and Compounds, 679 (2016), p. 470-484.

[65] Kalita, P.; Boruah, P. J.; Khanikar, R. R.; Bailung, H. Fast plasma-induced crystallization and surface etching of amorphous $TiO_x(OH)_y$ to enhance adsorption and photocatalytic activity. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 434 (2023), p. 114251.

[66] Khan, S.; Naushad, M.; Govarthanan, M.; Iqbal, J.; Alfadul, S. M. Contaminantes emergentes de alta preocupação para o meio ambiente: tendências atuais e pesquisas futuras. Pesquisa Ambiental, 207 (2022), p. 112609.

[67] Khan, G. R.; Malik, S. I. Ag-enriched TiO_2 nanocoating applied for self-cleaning/self-sterilization/self-disinfection of glass surfaces. Chemistry and Physics of Materials, 282 (2022a), p. 125803.

[68] Kim, S. A.; Hussain, K.; Abbas, M. A.; Bang, J. H. Solid state phase transformation of rutile into high temperature anatase in TiO_2. Journal of Solid State Chemistry, 315 (2022), p. 123510.

[69] Koerich, P.; Gilson, I. K.; Vieira, M. G.; Barbosa, S. C.; Silva, M. R. V.; Primel, E. G.; Radunz, A. L.; Cabrera, L. C.; Determinação de Contaminantes Emergentes no Rio Lontra (Salto Do Lontra – Paraná). Biodiversidade, 20 (2021), p. 106.

[70] Komaraiah, D.; Radha, E.; Sivakumar, J.; Ramana Reddy, M. V.; Sayanna R. Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag^+ doped anatase TiO_2 thin films. Optical Materials, 108 (2020), p. 110401.

[71] Kraupner, N.; Ebmeyera, S.; Bengtsson-Palmea, J.; Fick, J.; Kristianssona, E.; Flacha, C-F.; Larssona, D. G. J. Selective concentration for ciprofloxacin resistance in Escherichia coli grown in complex aquatic bacterial biofilms. Environment International, 116(2018), p. 255–268.

[72] Krishna, S.; Sathishkumar, P.; Pugazhenthiran, N.; Guesh, K.; Mangalaraja, R. V.; Kumaran, S.; Gracia-Pinilla, M. A.; Anandanh, S. Heterogeneous 165 sonocatalytic activation of peroxomonosulphate in the presence of $CoFe_2O_4$/TiO_2 nanocatalysts for the degradation of Acid Blue in an aqueous environment. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8 (2020), p. 104024.

[73] Kumar, A.; Sharma, G.; Naushad, Um.; Ahamad, T.; Veses, R. C.; Stadler, F. J. Highly visible active Ag_2CrO_4/Ag/$BiFeO_3$@RGO nano-junction for photoreduction of CO_2 and photocatalytic removal of ciprofloxacin and bromate ions: The triggering effect of Ag and RGO. Chemical Engineering Journal, 370 (2019), p. 148–165.

[74] Lal, M.; Sharma, P.; Ram, C. Synthesis and photocatalytic potential of Nd-doped TiO_2 under UV irradiation and sunlight using a sol-gel ultrasound method. Results in Materials, 15 (2022), p. 100308.

[75] Lalliansanga, Tiwari, D.; Tiwari, A.; Shukla, A.; Shim, M. J.; Lee, S-M. Facile synthesis and characterization of Ag(NP)/TiO_2 nanocomposite: Photocatalytic efficiency of catalyst for oxidative removal of Alizarin Yellow. Catalysis Today, (2020), p. 125-133.

[76] Le, T-H.; Ng, C.; Tran, N. H.; Chen, H.; Yew-Hoong, G. K. Removal of antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in municipal wastewater by membrane bioreactor systems. Water Research 145 (2018), p. 498-508.

[77] Leal, E.; Dantas, J.; Oliveira, P.L.; Conrado, L.S.; Costa, A.C.F.M. Avaliação da formação do híbrido $NiFe_2O_4$@SiO_2 e sua performance na imobilização da GOx. Revista Matéria, 23 (2018), p. e-11948.

[78] Li, M.; Song, C.; Wu, Y.; Wang, M.; Pan, Z.; Sun, Y.; Meng, L.; Han, S.; Xu, L.; Gan, L. Novel Z-scheme visible-light photocatalyst based on $CoFe_2O_4$/BiOBr/Graphene composites for organic dye degradation and Cr(VI) reduction. Applied Surface Science, 478 (2019), p. 744–753.

[79] Li, X.; Chen, Y.; Tao, Y.; Shen, L.; Xu, Z.; Bian, Z.; Li, H. Challenges of photocatalysis and its coping strategies. Chem Catalysis, 2 (2022), p. 1315-1345.

[80] Li, X.;Wang, Y.; Qian, C.; Zheng, Z.; Shi, Y.; Cui, J.; Cai, Y. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in urban surface water of Shijiazhuang, China: Occurrence, distribution, sources and ecological risks. Journal of Environmental Sciences, 125 (2023), p. 185–193.

[81] Lian, P.; Qin, A.; Liao, L.; Zhang, K.; Progress on the nanoscale spherical TiO_2 photocatalysts: Mechanisms, synthesis and degradation applications. Nano Select, 2 (2021), p. 447–467.

[82] Lin, Y-H.; Tseng, W. J.; Multifunctional Fe_3O_4@Ag@TiO_2-xNx core-shell composite particles for dye adsorption and visible light photocatalysis. International Ceramics. 48 (2022), p. 13906-13913.

[83] Ling, C.; Yue, C.; Yuan, R.; Qiu, J.; Liu, F-Q.; Zhu, J-J.Enhanced removal of sulfamethoxazole by a novel composite of TiO_2 nanocrystals in situ wrapped-Bi_2O_4 microrods under simulated solar irradiation. Chemical Engineering Journal, 384 (2020), p. 123278.

[84] Liu, Z.; Tian, J.; Zeng, D.; Yua, C.; Huang, W.; Yang, K.; Liu, X.; Liu, H. Binary-phase TiO_2 modified Bi_2MoO_6 crystal for effective removal of antibiotics under visible light illumination. Materials Research Bulletin, 112 (2019), p. 336–345.

[85] Liu, L.; Mi, H.; Zhang, M.; Sun, F.; Zhan, R.; Zhao, H.; He, S.; Zhou, L. Efficient moxifloxacin degradation by $CoFe_2O_4$ magnetic nanoparticles activated peroxymonosulfate: Kinetics, pathways and mechanisms. Chemical Engineering Journal, 407 (2021), p. 127201.

[86] Liu, C.; Chen, J.; Yang, Y.; Teng, Y.; Chen, H. Biogeography and diversity patterns of antibiotic resistomes in global lake sediments. Journal of Environmental Sciences, 127 (2023) p. 421-430.

[87] Long, X.; Yang, S.; Qiu, X.; Ding, D.; Feng, C.; Chen, R.; Tan, J.; Wang, X.; Chen, N.; Lei, Q. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation using $CoFe_2O_4$ derived by hybrid cobalt-ion hexacyanoferrate nanoparticles. Chemical Engineering Journal, 404 (2021), p. 127052.

[88] Lourido, M.; Peluso, J.; Aronzon, C. M.; Lethal and sublethal effects of the emerging contaminant oxytetracycline on the embryo-larval development of Rhinella arenarum. Environmental Toxicology and Pharmacology, 89 (2022), p. 103783.

[89] Lu, S.; Lin, C.; Lei, K.; Wang, B.; Xin, M.; Gu, X.; Cao, Y.; Liu, X.; Ouyang, W.; He, M. Occurrence, spatiotemporal variation, and ecological risk of antibiotics in the water of the semi-enclosed urbanized Jiaozhou Bay in eastern China. Water Research, 184 (2020), p. 116187.

[90] Machado, E. C.; Leal, C. D.; Coelho, B. L.; Chernicharo, C. A. L.; Araújo, J. C. Detecção e quantificação de bactérias resistentes aos antibióticos ampicilina e cloranfenicol em estações de tratamento de esgoto doméstico. Engenharia Sanitária e Ambiental, 25 (2020), p. 847-857.

[91] Mahmoudian-Boroujerd, L.; Karimi-Jashni, A.; Nezamedin, H. S.; Paryan M. Optimization of rDNA degradation in recombinant Hepatitis B vaccine production plant wastewater using visible light excited Ag-doped TiO_2 nanophotocatalyst. Process Safety and Environmental Protection, 122 (2018), p. 328-338.

[92] Mali, H.; Shah, C.; Raghunandan, B.H.; Prajapati, A. S.; Patel, D. H.; Trivedi, U.; Subramanian, R. B. Organophosphate pesticides an emerging environmental contaminant: pollution, toxicity, bioremediation progress and remaining challenges. Journal of Environmental Sciences, 127 (2023), p. 234-250.

[93] Meidanchi, A. Cobalt ferrite nanoparticles supported on reduced graphene oxide sheets: optical, magnetic and magneto-antibacterial studies. Nanotechnology, 31 (2020), p. 445704.

[94] Melo, A. C. C. A.; Jesus, R. A.; Olivera, A. C. M. Salazar-Banda, G. R. Andrade, H. M. C.; Yerga, R. M. N.; Fierro, J. L. G.; Bilal, M.; Iqbal, H. M. N.; Ferreira, L. F. R.; Figueiredo, R. T. Effect of non-ionic surfactant on solvothermal synthesis of anatase TiO_2 nanoplates with high percentage of exposed facets and its role in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. Environmental Research, 214 (2022), p. 114094.

[95] Mirzaei, R.; Yunesian, M.; Nasseri, S.; Gholami, M.; Jalilzadeh, E.; Shoeibi, S.; Mesdaghinia, A. Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran, Iran. Science of the Total Environment, 619–620 (2018), p. 446–459.

[96] Mmelesi, O. K.; Masunga, N.; Kuvarega, A.; Nkambule, T. T.; Mamba, B. B.; Kefeni, K. K. Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. Materials Science in Semiconductor Processing, 123 (2021), p. 105523.

[97] Molinari, R.; Limonti, C.; Lavorato, C.; Siciliano, A.; Argurio, P. Update of a pulp photocatalytic membrane reactor based on a vertical filter and an outer membrane and tests on the photodegradation of a model pollutant in water. Chemical Engineering Journal, 451 (2023), p. 138577

[98] Montagner, C. C.; Vidala, C.; Acayaba, R. D. Contaminantes Emergentes em Matrizes Aquáticas eo Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. Química Nova, 40 (2017), p. 1094-1110.

[99] Moretto, V. T.; Bartley, P. S.; Ferreira, V. M.; Santos, C. S.; Silva, L. K.; Ponce-Terashima, R. A.; Blanton, R. E.; Reisa, M. G.; Barbosa, L. M. Microbial source tracking and antimicrobial resistance in one river system of a rural community in Bahia, Brazil. Brazilian Journal of Biology, 82 (2022), p. 231-838.

[100] Nadeem N.; Yaseen, M.; Rehan, Z. A.; Zahid, M.; Shakoor, R. A.; Jilani, A.; Iqbal, J.; Rasul, S.; Shahid, I. $CoFe_2O_4$ nanocomposites supported by coal fly ash: Fenton-like synergistic and photocatalytic degradation of methylene blue. Environmental Research, 206 (2022), p. 112280.

[101] Nadella, R. K.; Panda, S. K.; Rao, B. M.; Prasad, K. P.; Raman, R. P.; Mothadaka, M. P. Antibiotic resistance of culturable heterotrophic bacteria isolated from shrimp (Penaeus vannamei) aquaculture ponds. Marine Pollution Bulletin, 172 (2021), p.112887.

[102] Nasiri, A.; Rajabi, S.; Hashemi, M. $CoFe_2O_4$@Methylcellulose/AC as a new, green, eco-friendly nanomagnetic adsorbent for removing Reactive Red 198 from aqueous solution. Arabic Journal of Chemistry, 15 (2022), 103745.

[103] Ng, K. H. Adoption of TiO_2-photocatalysis for palm oil mill effluent (POME) treatment: Strengths, weaknesses, opportunities, threats (SWOT) and its practicality against traditional treatment in Malaysia. Chemosphere, 270 (2021), p. 129-378.

[104] Nguyen, L. M.; Nguyen, N. T. T.; Nguyen, T. T. T.; Nguyen, D. H.; Nguyen, D. T. C.; Tran, T. V. Easy synthesis of $CoFe_2O_4$@MIL–53(Al) nanocomposite for rapid dye removal: adsorption, optimization and recyclability models. Environmental Research, 215 (2022), p. 114269.

[105] Ningsih, L. A.; Yoshida, M.; Sakai,A.; Lin, K-Y. A.; Wu, K. C. W.; Catherine, H. N.; Ahamad, T.; Hu, C. Ag-modified $TiO_2/SiO_2/Fe_3O_4$ sphere with core-shell structure for photo-assisted reduction of 4-nitrophenol. Environmental Research, 214 (2022), p. 113690.

[106] Nasri, A.; Hannachi, A.; Allouche, M.; Barhoumi, B.; Saidi, I.; Dallali, M.; Halim Harrath, A.; Mansour, L.; Mahmoudi, E.; Beyrem, H.; Boufahja, F. Chronic ecotoxicity of ciprofloxacin exposure on taxonomic diversity of a meiobenthic nematode community in microcosm experiments, Journal of King Saud University – Science, 32 (2020), p. 1470-1475.

[107] Nithya, N.; Bhoopathi, G.; Magesh, G.; Kumar, C. D. N. Neodymium doped TiO_2 nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. Materials Science in Semiconductor Processing, 83 (2018), p. 70–82.

[108] Nawaz, M.; Khan, A. A.; Hussain, A.; Jang, J.; Jung, H-Y.; Lee, D. S. Reduced graphene oxide TiO_2/sodium alginate 3-dimensional structure aerogel for enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen and sulfamethoxazole. Chemosphere, 261 (2020), p. 127-702.

[109] Oliveira, P. L.; Nanoestrutura Magnética TiO_2:$CoFe_2O_4$ Aplicada como Fotocatalisador na Degradação do Diuron Padrão por Fotocatálise. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Cmpina Grande, 2017.

[110] Oliveira, P. L.; Lima, N. S.; Costa, A. C. F. de M.; Cavalcanti, E. B.; Conrado, L.de S. Obtaining TiO_2:$CoFe_2O_4$ nanocatalyst by Pechini method for diuron degradation and mineralization. Ceramics International 46 (2021), p. 9421-9435.

[111] Oliveira, P.L.; Desenvolvimento de Fotocatalisador Magnético para Degradção do Antibiótico Ciprofloxacino por Fotocatálise Heterogênia. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, 2022.

[112] Oliveira, E. C.; Bento, R. T.; Correa, O. V.; Pillis, M. F. Visible-light photocatalytic activity and recyclability of N-doped TiO_2 films grown by MOCVD. Cerâmica, 66 (2020), p. 451-459

[113] Oliveira, J. C.; Guillen, R. D. M.; Silva, D. S. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021 do ministério da saúde: o ponto de partida para enfrentamento aos contaminantes emergentes. Brazilian Journal of Development, Curitiba, 8 (2022), p. 30890-30901.

[114] Palanisamy, G.; Bhuvaneswari, K.; Chinnadurai, A.; Bharathi, G.; Pazhanivel, T. Magnetically recoverable multifunctional ZnS/Ag/$CoFe_2O_4$ nanocomposite for sunlight driven photocatalytic dye degradation and bactericidal application. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 138 (2020), p. 109231.

[115] Parrino, F.; Roda, G. C.; Loddo, V.; Palmisano, L. Green synthesis of bromine by TiO_2 heterogeneous photocatalysis and/or ozone: A kinetic study. Journal of Catalysis, 366 (2018), p. 167–175.

[116] Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Álvarez-Conde, J.; Bedia, J.; García-Frutos, E. M.; Belver, C. Titanium dioxide grafted with azaindole for the photodegradation of pharmaceuticals under solar irradiation. Journal of Colloid and Interface Science, 629 (2023), p. 593-603.

[117] Perumal, K.; Shanavas, S.; Ahamad, T.; Karthigeyan, A.; Murugakoothan, P. Construction of Ag_2CO_3/BiOBr/CdS ternary composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activity on tetracycline molecule degradation. Journal of Environmental Sciences, 125 (2023), p. 47-60.

[118] Phromma, S.; Wutikhun, T.; Kasamechonchung, P.; Sattayaporn, S.; Eksangsri, T.; Sapcharoenkun, C. Effects of Ag-modified TiO_2 on local structure investigated by XAFS and photocatalytic activity under visible light. Materials Research Bulletin,148 (2022), p. 111668.

[119] Rabhi, S.; Mahtout, L.; Bououdina, M.; Khezami, L.; Belkacemi, H.; Kerrami, A.; Sakher, E. Tuning the photocatalytic activity of TiO_2 by Ag loading: Experimental and modelling studies for the degradation of amlodipine besylate drug. Ceramics International, 47 (2021), p. 21509-21521.

[120] Ramesh, A.; Nezamzadeh-Ejhieh, A. Nanoscale photocatalytic activity of ZnO-PbS for Allura Red AC in aqueous solution: Characterization and study of mechanism. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 434 (2023), p. 114254.

[121] Ren, Y.; Xing, S.; Wang, J.; Liang, Y.; Zhao, D.; Wang, H.; Wang, N.; Jiang, W.; Wu, S.; Liu, S.; Liu, C.; Ding, W.; Zhang, Z.; Pang, J. Dong, C. Photocatalyst and bactericide Ag–TiO_2 activated by dim light prepared by coprecipitation with doping and effective Ag deposition. Optical Materials, 124 (2022), p. 111993.

[122] Rigoberto, C. A.; Nogales, J.; Apaza, T. N. Estudio de las propiedades moleculares y reactivas del antibiótico Ciprofloxacina a nivel de Teoría de Funcional de Densidad DFT B3LYP/6-31G*. Revista Con-Ciencia, 2 (2020), p. 21-28.

[123] Rodriguez, R. E. F.; Bolivar-Anillo, H.; Turcios, C. H.; Garcia, L. C.; Hernandez, M. S.; Abdellah, E.; Resistencia antibiótica: el papel del hombre, los animales y el medio ambiente. SaludUninorte 36 (2020), p. 298-324.

[124] Routray, K. L.; Saha, S.; Behera, D. Green Synthesis Approach for Nano sized $CoFe_2O_4$ through Aloe Vera Mediated Sol-gel Auto Combustion Method for High Frequency Devices. Materials Chemistry and Physics, 224 (2018), p. 29-35.

[125] Roy, N.; Kannabiran, K.; Mukherjee, A. Photocatalytic removal studies of antibiotics, ciprofloxacin and sulfamethoxazole by Fe_3O_4 -ZnO-Chitosan/Alginate nanocomposite in aqueous systems. Advanced powder technology, 33 (2022), 103691.

[126] Salazar-Villanueva, M. Morales-Juárez, L. R.; Sánchez, O. F.; López, A. C.; Tovar-Corona, A. Vázquez-Cuchillo, O. Produção de hidrogênio fotocatalítica aprimorada de divisão de água em nanoesferas de TiO_2: Uma abordagem teórico-experimental. Jornal de Fotoquímica e Fotobiologia A: Química, 434 (2023), p. 114212.

[127] Samal, K.; Mahapatra, S.; Ali, M. H. Pharmaceutical effluents as emerging contaminants (EC): treatment technologies, impact on the environment and human health. Nexus Energy, 6 (2022), p. 100076.

[128] Scarisoreanu, M.; Ilie, A. G.; Goncearenco, E.; Banici, A. M.; Morjan, I. P.; Dutu, E.; Tanasa, E.; Fort, I.; Stan, M.; Mihailescu, C. N.; Fleaca, C. Ag, Au and Pt 185 decorated TiO_2 biocompatible nanospheres for UV & Vis photocatalytic water treatment. Applied Surface Science, 509 (2019), p. 145-217.

[129] Shevale, V. B.; Dhodamani, A. G.; Koli, V. B.; Barkul, R. P.; Jadhav, J. P.; Delekar, S. D. Efficient degradation of Azorubin S colourant in the commercial jam-jelly food samples using TiO_2-$CoFe_2O_4$ nanocomposites in visible light. Materials Research Bulletin, 89 (2017), p. 79–88.

[130] Shi, W.; Li, M.; Huang, X.; Ren, H.; Guo, F.; Tang, Y.; Lu, C. Construction of $CuBi_2O_4$/Bi_2MoO_6 p-n heterojunction with nanosheets-onmicrorods structure for improved photocatalytic activity towards broadspectrum antibiotics degradation. Chemical Engineering Journal, 394 (2020).

[131] Shi, J.; Dong, Y.; Shi, Y.; Yin, T.; He, W.; Tang, Y.; Hou, X.; Chong, S.; Chen, D.; Qin, K.; Lin, H. Groundwater antibiotics and microplastics in a drinking-water source area, northern China: Occurrence, spatial distribution, risk assessment, and correlation. Environmental Research, 210 (2022), 112855.

[132] Shukrullah, S.; Ayyaz, M.; Naz, M. Y.; Ibrahim, K. A.; El-Salam, N. M. A.; Mohamed, H. F. Post-synthesis plasma processing and activation of TiO_2 photocatalyst for the removal of synthetic dyes from industrial wastewater. Applied Physics A, (2021), p. 127-307.

[133] Sib, E.; Lenz-Plet, F.; Barabasch, V.; Klanke, U.; Savin, M.; Hembach, N.; Schallenberg, A.; Kehl, K.; Albert, C.; Gajdiss, M.; Zacharias, N.; Müller, H.; Schmithausen, R. M.; Exner, M.; Kreyenschmidt, J.; Schreiber, C.; Schwartz, T.; Parčina, M.; Bierbaum, G. Bacteria isolated from hospital, municipal and slaughter house waste waters show characteristic, different resistance profiles. Science of the Total Environment, 746 (2020), p. 140-894.

[134] Silva, L. G. S.; Alves, A. K. Photoativity and optical absorption capability by ceramic fibers of TiO_2 and TiO_2/WO_3 obtained by electrospinning. Brazilian Applied Science Review, 5 (2021), p.144-157.

[135] Stavbar, S.; Hrnčičb, M. K.; Premzlc, K.; Kolard M.; Turk, S. Š. Sub- and super-critical water oxidation of wastewater containing amoxicillin and ciprofloxacin. The Journal of Supercritical Fluids, 128 (2017), p. 73–78.

[136] Szekeres, E.; Baricz, A.; Chiriac, C. M.; Farkas, A.; Opris, O.; Soran, M-L.; Andrei, A-S.; Rudi, K.; Balctazar, J. L.; Dragos, N.; Coman, C. Abundance of antibiotics, antibiotic resistance genes and bacterial community composition in wastewater effluents from diferente Romanian hospitals. Environmental Pollution, (2017), p. 1-12.

[137] Taiwo, A. M. A review of environmental and health effects of organochlorine pesticide residues in Africa. Chemosphere, 220 (2019), p. 1126 – 1140.

[138] Tamilselvan, A.; Durgalakshmi, D.; Rakkesh, R. A.; Balakumar, S. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 nanotube arrays decorated with Ag and Pt nanoparticles. Materials today Proceedings, 64 (2022), p. 1822-1831.

[139] Tuncer, A. D.; Khanlari, A.; Sözen, A.; Gürbüz, E. Y.; Variyenli, H. I. Upgrading the performance of shell and helically coiled heat exchangers with new flow 191 path by using TiO_2/water and CuO–TiO_2/water nanofluids. International Journal of Thermal Sciences, 183 (2023), 107831.

[140] Tapia-Salazar, M.; Diaz-Sosa, V. R.; Cárdenas-Chávez, D. L.; Toxicological effect and enzymatic disorder of non-studied emerging contaminants in Artemia salina model. Toxicology Reports, 9 (2022), p. 210-218.

[141] Valadez-Renteria, E.; Perez-Gonzalez, R.; Gomez-Solis, C.; Diaz-Torres, L. A.; Encinas, A.; Oliva, J.; Rodriguez-Gonzalez, V. A new, elastic carbon nanotube/Ni@TiO_2:W photocatalytic composite for the complete removal of the drug diclofenac from drinking water. Journal of Environmental Sciences, 126 (2023), p. 575-589.

[142] Villabona-Ortíz, A.; Tejada-Tovar, C.; De-La-Rosa-Jiménez, L. Evaluation of Parameters in the Removal of Linear Alkylbenzene Sulfonate Anionic Surfactant Using Electrocoagulation. Revista Facultad de Ingeniería, 30 (2021).

[143] Wang, J.; Wei, H.; Zhou, X.; Li, K.; Wu, W.; Guo, M. Occurrence and risk assessment of antibiotics in the Xi'an section of the Weihe River, northwestern China. Marine Pollution Bulletin, 146 (2019), p. 794–800.

[144] Wang, A.; Peng, X.; Shi, N.; Lu, X.; Yang, C.; He, P.; Wu, Y. Study on the preparation of the hierarchical porous CX-TiO_2 composites and their selective degradation of PHE solubilized in soil washing eluent. Chemosphere, 260 (2020), p. 127588.

[145] Wang, H.; Li, X.; Zhao, X.; Li, C.; Song, X.; Zhang, P.; Huo, P.; Li, X. A review of heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: from semiconductors to modification strategies. Chinese Journal of Catalysis, 43 (2022), p.178-214.

[146] Wang, T.; Zhao, C.; Meng, L.; Li, Y.; Chu, H.; Wang, F.; Tao, Y.; Liu, W.; Wang, C-C. In situ construction of BiOI/UiO-66 heterostructure via nanoplate on octahedron: a novel pn heterojunction photocatalyst for efficient sulfadiazine elimination. Chemical Engineering Journal, 451 (2023), p. 138624.

[147] Welter, R. A.; Santana, H. S.; Carvalho, B. G.; Melani, N.; Oelgemöller, M.; Torre, L. G.; Taranto, O. P. Droplet microfluidics for double lipase immobilisation using TiO_2 and alginate microbeads. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 110 (2022), p. 576-586.

[148] Wolkenstein, T. The electronic theory of photocatalytic reactions on semiconductors. Advances in Catalysis, (1973), p. 157-208.

[149] Xie, Z.; Zhang, X.; Xie, Y.; Wu, J.; Wu, Y. Ocorrências e potenciais efeitos disruptores de lipídios de metabólitos de ftalatos em golfinhos jubarte do Mar da China Meridional. Jornal de Materiais Perigosos, 441 (2023), p. 129939.

[150] Yan, Y.; Pengmao, Y.; Xu, X.; Zhang, L.; Wang, G.; Jin, Q.; Chen, L. Migration of antibiotic ciprofloxacin during phytoremediation of contaminated water and identification of transformation products. Aquatic Toxicology, 219 (2020), p. 105-374.

[151] Yang, Y.Y.; Toor, G. S.; Wilson, P. C.; Williams, C. F. Micropollutants in groundwater from septic systems: Transformations, transport mechanisms, and human health risk assessment. Water Research, 123 (2017), p. 258-267.

[152] Yerli-Soylu, N.; Akturk, A.; Kabak, Ö.; Erol-Taygun, M.; Karbancioglu-Guler, F.; Küçükbayrak, S. TiO_2 nanocomposite ceramic doped with silver nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue and antibacterial activity against Escherichia coli. Engineering Science and Technology, an International Journal, Disponível on-line em 18 de maio de 2022, p. 101175.

[153] Yoneyama, H.; Toyoguchi, Y.; Tamura, H. Reduction of methylene blue on illuminated titanium dioxide in methanolic and aqueous solutions. Journal Physical Chemistry, 76 (1972), p. 3460-3464.

[154] Zangeneh, H.; Zinatizadeh, A. A.; Feyzi, M.; Zinadini, S.; Bahnemann, D. W. Photomineralization of recalcitrant wastewaters by a novel magnetically recyclable boron doped-TiO_2-SiO_2 cobalt ferrite nanocomposite as a visibledriven heterogeneous photocatalyst. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6 (2018), p. 6370–6381

[155] Zangeneh, H.; Zinatizadeh, A.; A.; Zinadini, S.; Feyzi, M.; Bahnemann, D. W. A novel photocatalytic self-cleaning PES nanofiltration membrane incorporating triple metal-nonmetal doped TiO_2 (K-B-N-TiO_2) for post treatment of biologically treated palm oil mill efluente Reactive and Functional. Polymers, 127 (2018a), p. 139–152.

[156] Zangeneh, H.; Zinatizadeh, A. A.; Zinadini, S.; Feyzi, M.; Bahnemann, D. W. Preparation and characterization of a novel photocatalytic self-cleaning PES nanofiltration membrane by embedding a visible-driven photocatalyst boron doped-TiO_2-SiO_2/$CoFe_2O4$ nanoparticles. Separation and Purification Technology, 209 (2019), p. 764-775.

[157] Zhao, B.; Yu, H.; Liu, Y.; Lu, Y.; Fan, W.; Qin, W.; Huo, M. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of acetaminophen using a bifacial electrode of praseodymium-polyethylene glycol-PbO_2//Ti//TiO_2-nanotubes. Chemical Engineering Journal 410 (2021) p.128337.

[158] Zhang, X.; Zhu, Z.; Rao, R.; Chen, J.; Han, X.; Jiang, S.; Yang, Y.; Wang, Y.; Wang, L. Highly efficient visible light driven photocatalytic degradation of toluene gas by rutile anatase TiO_2@MIL-101 composite with two heterojunctions. Journal of Environmental Sciences, Disponível on-line em 18 de março de 2022.

[159] Zhang, J.; Zhang, X.; Zhou, Y.; Han, Q.; Wang, X.; Song, C.; Wang, S.; Zhao, S. Occurrence, distribution and risk assessment of antibiotics at various stages of aquaculture in typical aquaculture areas around the Yellow Sea. Journal of Environmental Sciences, 126 (2023), p. 621-632.

[160] Zhou, Z.; Yin, H.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Li, Y.; Yuan, J.; Tang, J.; Wang, F. Synthesis of Magnetic Fe_2O_3/Rutile TiO_2 Hollow Spheres for Visible-Light Photocatalytic Activity. Catalysts, 11 (2021), p. 396.

[161] Zhu, L.; Opulencia, M. J. C.; Bokov, D. O.; Krasnyuk, I. I.; Su, C-H.; Nguyen, H. C.; Mohamed, A.; Zare, M. H.; Zwawi, M.; Algarni, M. Synthesis of coated Ag on a crinkled SiO_2@TiO_2 architectural photocatalyst : Novel crinkled shell method for semiconductor use in the visible light range and penicillin antibiotic degradation. Alexandria Engineering Magazine, 61 (2022), p. 9315-9334.

[162] Zou, C.; Geng, Q-J.; Zhu, J-T.; Jing, C.; Zhong, W.; Hou, Z-S. Effects of KBr and KI on Photocatalytic Degradation of Dye W-7G with Nano-TiO_2 as Catalyst. International Journal of Photoenergy, (2021), p. 8.

[163] Zouzelka, R.; Martiniakova, I.; Duchacek, T.; Muzikova, B.; Mikyskova, E.; Rathousky, J. Photocatalytic reduction of atmospheric pollutants: focus on their interference in mixtures. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 434 (2023), p. 114235.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

https://www.facebook.com/editorapoisson